PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Given by William C. Schermerhorn
1901.
September 1899
R. W. Gibson Invt.

G. Becker

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

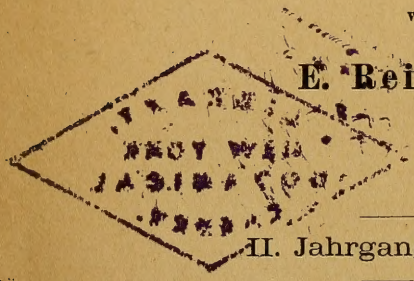
des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

E. Reichardt.



II. Jahrgang, III. Band.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1875.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

3. 6

Dritte Reihe, VI. Band.
Der ganzen Folge CCVI. Band.

206

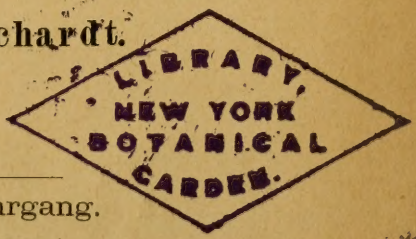
Herausgegeben

vom

Directorium des deutschen Apothekervereins unter Redaction

von

E. Reichardt.



54. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1875.

XA
.R4682
Bd. 206

ARCHIV DER PHARMACIE.

3. Band, 1. Heft.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN.

A. Originalmittheilungen.

Bedeutung und Werth der Aequivalentenzahlen.

Von E. Reichardt in Jena.

In einem früheren Aufsatze erlaubte ich mir, die Begründung der jetzt gebräuchlichen Aequivalentenzahlen zu besprechen und auf die wissenschaftlichen Grundlagen, wie die Veranlassung zur Einführung aufmerksam zu machen.

S. 24 (Bd. 4, 1874) befindet sich die Angabe, dass Berzelius schon eine grosse Reihe Aequivalentenzahlen gebrauchte, welche mit den heutigen übereinstimmen. Diese Zahlen waren das Ergebniss der aus der Isomorphie, der specifischen Wärme und den Verbindungen des Chlor's, Stickstoff's, Mangan's und Chrom's hergeleiteten Erfahrungen und sprach Berzelius dabei als Grundlage der Feststellung der Aequivalentenzahlen, richtiger der Höhe derselben, sich folgend aus:

„Bei*) einer Umarbeitung meines Lehrbuches der Chemie für eine neue deutsche Auflage habe ich eine Revision aller der Umstände versucht, die als Leitfaden zur Beurtheilung des relativen Gewichtes der Atome der einfachen Körper dienen können. Es ist nicht genug, dass wir mit einiger Sicherheit die relativen Mengen, in denen die Körper diese oder jene Verbindung mit einander hervorbringen, kennen, sondern wir müssen weiter gehen. Wir müssen entdecken,

MAY 22 1911

*) Wie oben S. 23.

was in der Reihe von multiplen Proportionen die Einheit eines jeden Körpers, oder was in der Corpusculartheorie sein Atom ist."

Merkwürdiger Weise legte Berzelius der von Avogadro ausgesprochenen Hypothese weniger Werth bei, wendete dieselbe wenigstens nicht bei der Feststellung seiner Aequivalentenzahlen an. Später führte namentlich Gmelin Aequivalentenzahlen ein, die eigentlich mehr das Mischungsgewicht überhaupt vertraten, ohne den weiteren wissenschaftlichen Forschungen dabei gerecht zu werden, verlies also den oben nur zu deutlich ausgesprochenen Grundsatz von Berzelius. Diese Zahlen nach Gmelin waren, im Ganzen genommen, die bis vor Kurzem gebräuchlichen; sie hatten sich heimisch gemacht, obgleich jeder der Wissenschaft näher Stehende recht gut wusste, dass hierbei den schon länger erworbenen Kenntnissen nicht die gebührende Rücksicht zu Theil wurde.

Die Geschichte lehrt, dass zur Zeit Dalton's die Bezeichnungen Atom, Atomgewicht, Proportionalzahl, Aequivalent eingeführt wurden. Dalton, als Begründer der Atomtheorie gebrauchte den Ausdruck Atom (Untheilbares) für die kleinsten Theile, ebenso wie in den früheren Zeiten diese Bezeichnung für die einheitliche Grundlage der Körper von philosophischer Seite ausgesprochen worden war, nur mit dem Zusatz, dass das Atomgewicht verschieden sei, wie es durch die Quantitätsbestimmung der chemischen Verbindungen erkannt war.

Davy führte dann für diese Bezeichnung „Atomgewicht" Proportionalzahl ein, Wollaston endlich gebrauchte ganz in demselben Sinne „Aequivalentenzahl", hergeleitet von aequum — das Gleiche — und valere — bedeuten, Werth haben, vermögen, d. h. mit anderen Worten waren alle diese Ausdrucksweisen Zeichen oder Namen für den chemischen Werth der Elemente.

Für die Benennung der Zahlen, welche die Mengen der in chemische Verbindung eintretenden Elemente bezeichnete, waren schon früher verschiedene Ausdrucksweisen hinreichend

gegeben, und deutet man den Sinn von Atomgewicht, Proportionalzahl, Aequivalent genauer, so ist es gewiss nichts Anderes, was damit benannt und angedeutet werden soll, als der chemische Werth. Es handelt sich mehr darum, ob man den Ausdruck selbst, d. h. die Zahl mit nöthiger Sorgfalt und entsprechend den bislang gewonnenen wissenschaftlichen Nachweisen wiedergab. Erwähnt wurde, dass Gmelin überhaupt mehr auf die Gewichtsverhältnisse im Allgemeinen Werth legte und bei der grossen Verbreitung der Zahlen nach Gmelin trat dadurch, nach wissenschaftlichen Begriffen, eine Vernachlässigung von einflussreichen Eigenthümlichkeiten der Elemente, wie der chemischen Verbindungen ein.

Man schrieb die Formel des Wassers = HO, nannte die diesen Zeichen entsprechenden Zahlen die Aequivalente, 1 u. 8, obgleich schon längst bekannt war, dass die Volumenverhältnisse 2 : 1 waren, trug demnach dieser längst bekannten Thatsache weder in der Schreibweise der Formel, noch in der Höhe der Aequivalentenzahlen Rechnung.

Allein weit wichtiger ist der Einfluss der zuerst von Avogadro aufgestellten Hypothese, welche die Volumina (Molecula) der Gase als chemisch noch weiter theilbar annimmt, jedoch nur nach dem einfachen oder einfach vielfachen Verhältniss. Das Molekul kann eben so gut ein Element oder ein zusammengesetzter Körper sein.

Vereinigen sich z. B. Cl und H zu HCl, so geschieht dies in gleichen Volumverhältnissen, 1 Vol. H verbindet sich mit 1 Vol. Cl zu 2 Vol. HCl. Nimmt man nach Avogadro ferner an, dass, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, im gleichen Raume eine gleiche Anzahl von Molekulen vorhanden sei, so muss die molekulare Einheit stets noch theilbar sein und bei Annahme ganzer Zahlen mindestens 2 betragen. Soll dies bei dem obigen einfachen Beispiele der Salzsäure in Ausführung gelangen, so muss jede Molekel von Chlor oder Wasserstoff aus mindestens 2 Atomen bestehen und die Vereinigung wird richtiger so wiedergegeben:

$$H^2 + Cl^2 = HCl + HCl,$$

wodurch diesen Anforderungen Rechnung getragen wird.

Nimmt man hierzu die von Gay Lussac gemachte Entdeckung, dass die specifischen Gewichte der Gase — die Dichte — bei gleichem Volumen den chemischen Verbindungsgewichten proportional sind, entweder gleich oder im einfach theilbaren oder zu vervielfältigenden Verhältnisse stehen, so erhalten die so gewonnenen Resultate die grösste Bedeutung für die Feststellung der Höhe der Aequivalentenzahlen selbst. Die Täuschungen können nur in dem einfach multiplen Verhältniss noch stattfinden.

Als Einheit für diese auf Volumen und specifisches Gewicht der Gase gegründete Betrachtungsweise kann eigentlich nur der specifisch leichteste Körper — der Wasserstoff gewählt werden und da die Molekel Wasserstoff noch theilbar sein muss, so enthält dieselbe, nach der jetzt geltenden Annahme, 2 Atome Wasserstoff. Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist gleich 1, das Molekulargewicht = 2.

Hierdurch wird eine einfache Grundlage zur Berechnung der Molekulargewichte anderer Gase gewonnen,*) sobald das specifische Gewicht derselben bekannt ist, da dieses ja dem Molekulargewicht proportional sein soll. Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases ist = 0,06926, das Molekulargewicht desselben = 2, ist M = das gesuchte Molekulargewicht eines Gases, d = specif. Gewicht des letzteren, so wird M dadurch gewonnen:

$$M : 2 = d : 0{,}06926 \text{ oder}$$

$$M = \frac{2 \cdot d}{0{,}06926} = 28{,}877 \cdot d$$

d. h., man hat das bestimmte specif. Gewicht des betreffenden Gases nur mit 28,877 zu multipliciren, um das Molekulargewicht desselben zu erhalten. Aus der auf gleicher Grundlage ausgeführten Berechnung der Multiplicationszahl, aus dem Mischungsverhältniss von Sauerstoff und Wasserstoff im Wasser wurde die Zahl 28,864 erhalten und so gebraucht man allgemein die abgekürzte Zahl 28.87.

*) Die meisten dieser Beispiele sind aus dem schon früher erwähnten Werke von Lothar Meyer, „die modernen Theorien der Chemie“ entnommen.

Wo irgend möglich eine Verbindung oder ein Element im gasförmigen Zustand genau beobachtet und bestimmt werden kann, dient dieses Resultat zur Berechnung des Molekulargewichtes, d. h. zur bis jetzt sichersten Grundlage für die Feststellung der Höhe der Aequivalentenzahl.

Das beobachtete specif. Gewicht des Chlorsilicium's ist $5{,}94 . 28{,}87 \times 5{,}94 = 171{,}5$; vergleicht man damit die Resultate der quantitativen Analyse, so erhält man die corrigirte Zahl 169,5 — sehr nahe übereinstimmend —, und die Zusammensetzung ist dann: 28 Th. Silicium und 141,5 Th. Chlor, das Aequivalent des Silicium muss daher zu 28 oder einer einfach daraus getheilten Zahl $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ u. s. w. angenommen werden, nicht wie früher zu 21. Untersuchungen noch anderer gasförmiger Verbindungen desselben Elementes werden immer mehr und mehr zur Erkenntniss der richtigen Aequivalentenzahl führen.

Die Aequivalentenzahlen drücken aber den wahren chemischen Werth der Elemente aus in sofern, als letztere nur im einfachen oder einfach vielfachen Verhältniss in die chemische Verbindung eintreten. Wird nun durch die gegebenen Erfahrungen oder auf irgend andere, begründete Weise die wahre Höhe der Aequivalentenzahl erkannt, so erhalten wir dadurch endlich auch die nothwendigen festen Grundlagen der bisher noch sehr schwankend geführten Schreibweise.

Die nach dem Molekularverhalten geänderte Schreibweise der Formel soll diejenige Menge der Substanz ausdrücken, welche im Gaszustande denselben Raum einnimmt, wie 2 Gwichtstheile Wasserstoffgas.*)

Diese wird aber, nach den früheren Auseinandersetzungen erhalten durch Multiplication des specif. Gewichtes der Gase mit 28,87.

Soweit die bis jetzt möglich gewesenen Bestimmungen der Gase von Verbindungen dies ergeben haben, zeigen sich hierbei 6 Gruppen:

*) Wie oben, Loth. Meyer. S. 122 u. f.

I. HCl, HBr, HJ.

II. $\overline{O}H^2$, $\overline{O}Cl^2$, $\overline{S}H^2$, $\overline{Se}H^2$, $\overline{Te}H^2$, $\overline{Hg}Cl^2$, $\overline{Hg}Br^2$, $\overline{Hg}J^2$.

III. BF^3, BCl^3, BBr^3, NH^3, PH^3, PCl^3, AsH^3, $AsCl^3$, AsJ^3, $SbCl^3$, $BiCl^3$.

IV. $\overline{C}H^4$, $\overline{C}Cl^4$, SiF^4, $SiCl^4$, SiJ^4, $TiCl^4$, VCl^4, $ZrCl^4$, $SnCl^4$.

V. $NbCl^5$, $MoCl^5$, $TaCl^5$.

VI. WCl^6.

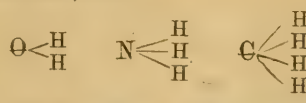
Die ersten 3 Gruppen entsprechen den früher schon von Gerhardt aufgestellten Typen: 1 : 1 der Salzsäure oder des Wasserstoffes, 1 : 2 des Wassers, 1 : 3 des Ammoniaks. Die 4. Gruppe ist diejenige des Grubengases, die 5. und 6. sind erst durch neuere Untersuchungen zugetreten. Der Typus selbst wird in allen Gruppen durch einige wenige Elemente wiedergegeben, durch H, Cl, Br, J, von denen zu den Verbindungen, deren Dampfdichte bestimmt worden ist, 1 — 6 Aequivalente gebraucht werden. Die Verbindungen von Cl, Br, J mit H zeichnen sich dadurch aus, dass man sie, wenigstens bis jetzt, nur im einfachen äquivalenten Verhältniss kennt, sie gehören also dem 1. Typus an; nach Molekularformel ausgesprochen

$$HH + ClCl = HCl + HCl;\ HH + JJ = HJ + HJ \text{ u. s. w.}$$

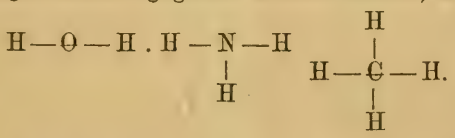
Drückt man die früher fast allein gebräuchliche Bezeichnung chemische Verwandtschaft durch Sättigung aus, so erscheinen diese Verbindungen in dem einfachen äquivalenten Verhältnisse als gesättigte, während in den Gruppen 2 — 6 diese Sättigung mehrere Atome derselben Elemente verlangt, d. h. die Sättigungscapacität das 2, 3, 4, 5 und 6fache beträgt. L. Meyer drückte zuerst diese Sättigung mit der einfachen und sehr gut gewählten Bezeichnung Werth aus, so dass diese Gruppen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 werthige Elemente enthalten, d. h. solche, welche zur Sättigung 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Atome eines einwerthigen Elementes gebrauchen.

Zeichen, um den Werth eines Elementes anzudeuten, sind in verschiedener Weise vorgeschlagen worden und im

Gebrauche, z. B. nach Odling $\overset{I}{H}$, $\overset{II}{O}$, $\overset{III}{N}$, $\overset{IIII}{C}$; gebräuchlicher ist die Bezeichnung mit Strichen, welche die Art der Verbindung mit andeuten, wie:



welche auch durch andere, für manche Definitionen geeignetere Stellungen wieder gegeben werden können, wie:



Schrieb man früher die Formeln durch Aneinanderreihen der Elementenzeichen an, die einzige, allgemein übliche Scheidung war diejenige von Säure und Base, so liegt jetzt stets die Aufgabe vor, nach der Sättigung der einzelnen Elemente zu fragen und das Streben muss darauf gerichtet sein, die Sättigung nachzuweisen oder im verneinenden Falle das Gegentheil. Beide Nachweise führen dann bald zu weiteren, werthvollen Betrachtungen.

Schrieb man früher die Formel der Kohlensäure CO^2, so gab dieselbe wohl auch schon die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Verbindung an, sowie bei der Zusammenstellung mit einer Base die Bedeutung einer Säure, eventuell auch die Zerlegung nach dem electrochemischen Verhalten. Jetzt wird letzteres allerdings vernachlässigt, aber die Formel CO^2 zeigt auch an, dass der Kohlenstoff durch Sauerstoff gesättigt sei. Der vierwerthige C ist durch 2 Atome des 2 werthigen Sauerstoffes gesättigt:

oder O = C = O; im Kohlenoxydgas ist er es nicht und daher wohl die Eigenschaft desselben, so rasch noch weiter Sauerstoff oder sonst Substitute für denselben aufnehmen zu können. Man giebt desshalb das Kohlenoxyd vielfach bei der Angabe der Sättigung als ungesättigt an O = C = oder Im Phosgengas sind diese beide freien Werthe des

Kohlenoxydgases durch das einwerthige Chlor gedeckt = $\mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{O}\\ \mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{cases}$ Ungesättigt ist ferner das Stickoxydgas $\mathrm{N}\begin{cases}\mathrm{O}\\ \end{cases}$, das Stickoxydulgas und dergl. So wenig man im Stande ist, bis jetzt die sämmtlichen ungesättigten Verbindungen in ihren Eigenthümlichkeiten und Verhalten vollständig aufzuklären und so mannichfaltig hier Ansichten ausgesprochen wurden und werden, so führen dieselben doch unwillkürlich zu einer anderen Auffassung, die äusserst lehrreiche Aufklärung gegeben.

Man kann eine solche ungesättigte Verbindung als ein besonderes zusammensetztes Radical, eine Atomgruppe mit bestimmter Sättigungscapacität betrachten; dies führte natürlich zu weiteren Untersuchungen und gab namentlich Anlass zur Annahme einzelner hypothetischer Radicale, so zu derjenigen des Hydroxyl's = $\mathrm{O}\overset{\mathrm{H}}{=}$ oder $\mathrm{H}-\mathrm{O}-$.

Die frühere Schreibweise für Kalihydrat (nach alten Aequivalenten) war KO, HO oder KO + HO. Diese Formel war 1) nach dem electrochemischen Verhalten der Verbindung, wie der Elemente geschrieben, 2) deutete sie die Stellung des Wassers ausserhalb des Kali an, namentlich auch 3) dass dasselbe durch Säure vertreten werden könne und dadurch das Salz entstehe, dessen Formel hier auch schon angezeichnet vorliegt. Gewiss kann man dieser, besonders von Berzelius eingeführten, Formelaufstellung nicht den Vorwurf machen, dass sie gedankenlos sei.

Da nach neuer Aequivalentenhöhe Wasser das Zeichen hat $\mathrm{H^2O}$, den doppelten Werth demnach des früheren Aequivalentes besitzt, K aber einwerthig ist, so würde mit neuen Zahlen geschrieben die Formel des Kalihydrates $\mathrm{K^2O}$, $\mathrm{H^2O}$ werden, oder $\mathrm{K^2H^2O^2}$, welches getheilt dann KHO geschrieben werden kann. Nach dem Werthe der zusammensetzenden Elemente muss natürlich von dem 2werthigen Sauerstoff ausgehend die Sättigung betrachtet werden und erhält man folgendes Bild der Sättigung $\mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{cases}$ oder $\mathrm{K}-\mathrm{O}-\mathrm{H}$, über-

trägt man dies auf den Typus Wasser $= O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ oder $H-O-H$, so vertritt 1 Atom des einwerthigen K die gleiche Menge des einwerthigen Wasserstoffes. Es versteht sich von selbst, dass diese Betrachtungsweise bei allen Hydraten der Säuren und Basen angewendet werden kann, als Ersatz des früheren Ausdruckes der Basicität u. s. w.

Nach alter Schreibweise war die Formel für Phosphorsäure $= 3\,HO, PO^5$, Stellung und Bedeutung der Elemente wie Verbindung aus denselben Ursachen, wie oben angegeben, so gezeichnet. Bei dem jetzigen doppelten Werthe vom O, wird die Formel der wasserfreien Phosphorsäure, des Anhydrites, P^2O^5 u. diejenige für die 3 bas. Phosphorsäure $H^3PO^4 = \frac{3\,H^2O, P^2O^5}{2}$.

Die 3 basische, oder nunmehr 3 werthige Beschaffenheit der Phosphorsäure giebt demnach H an, genau so wie früher die Atome Wasser.

Betrachtet man den Phosphor als 5 werthig und vergleicht damit die Formel H^3PO^4, so sättigten diese Werthe O und H nicht direct, sondern 3 Atome Hydroxyl $= 3O\begin{matrix}\diagup\\\diagdown\end{matrix}H$ werden durch das 3 werthige Radical PO gesättigt, oder vom O ausgehend; die 8 Werthe des Sauerstoffes in der Formel H^3PO^4 werden gesättigt durch 5 Werthe des P und 3 H u. s. w.

Es geht aus diesem einfachen Beispiele hervor, dass man nach den heutigen Erfahrungen stets die Werthe der Elemente einer Verbindung bei der Aufklärung der letzteren mit in Rechnung ziehen muss. Was aber die Stellung des Wassers (nach bisheriger Annahme) in den chemischen Verbindungen anbetrifft, so lässt sich die verschiedene Bedeutung desselben allerdings sehr gut durch die Annahme eines hypothetischen Radicales Hydroxyl aufklären. Man spricht davon, dass in dieser oder jener Verbindung 1, 2 und mehr Hydroxylgruppen vorhanden seien, welche, sehr analog der bisherigen Auffassung des hydratischen Wassers, leicht oder leichter vertreten werden können, sei es nur der Wasserstoff durch ein einwerthiges Radical, sei es ebenso die gleichfalls

einwerthige Gruppe des Hydroxyls selbst = H—O—·. Ob der Name ein glücklich gewählter sei, lasse ich dahin gestellt sein; eine solche Armuth an Worten und Zeichen ist der deutschen Sprache doch nicht eigen, um nicht auch durch deutsche Bezeichnung der Sachlage Ausdruck zu geben. Das Hydroxyl ist demnach der hypothetischen Zusammensetzung nach Wasser = H—O—H, dem 1 Atom H fehlt H—O—·, dadurch selbst noch ungesättigt, einwerthig und kann so mit jedem anderen 1werthigen, einfachen oder zusammengesetzten, Radicale in Verbindung treten.

Die Bezeichnung des Alkohols in bisheriger Weise war C^4H^5O, HO, nach jetziger Schreibweise $\dot{C}^2H^6O$, nehmen wir dabei das Radical Aethyl, $\dot{C}^2H^5$, als einwerthiges an, wie es in der That sich zeigt, so ist mit diesem im Alkohol 1 Atom Hydroxyl in Verbindung getreten. Die Formel des Aethers ist nach alter Schreibweise C^4H^5O, d. h. das Hydratwasser des absoluten Alkohols ist abgeschieden. Nach neuer Schreibweise muss die Formel des Aethers verdoppelt werden, da nur 1 Aeq. O vorhanden ist, demnach $\dot{C}^4H^{10}O$, mit dem Alkohol verglichen — $\dot{C}^2H^6O$ — ist der Wasserstoff des Hydroxyls durch 1 Atom Aethyl ersetzt worden, oder

$$\text{Alkohol} = \left.\begin{matrix}\dot{C}^2H^5\\H\end{matrix}\right\} O - H + \dot{C}^2H^5 = \left.\begin{matrix}\dot{C}^2H^5\\\dot{C}^2H^5\end{matrix}\right\} O.$$

Würde man nunmehr das höchstwerthige Element $\overset{IV}{C}$ — zur Aufklärung der Sättigung direct wählen, so stimmt dies zwar bei dem Alkohol: $2C = 8$ W., 6 H und $O = 8$ W., nicht bei dem Aether $\dot{C}^4H^{10}O$, wogegen 16 W. des Kohlenstoffes nur 12 von Wasserstoff und O vorhanden sind, allein bei dieser combinirten Verbindung entsteht selbstverständlich die Frage, ob das Radical Aethyl nicht wieder zusammengesetzter Natur sei. Dies ist bekanntlich auch der Fall. Früher bezog man die Alkohole und Aether gewöhnlicher Art wohl auch auf die gleichatomigen Kohlenwasserstoffe (alte Schreibweise) CH, C^2H^2, C^4H^4 u. s. w., oder auf den einfachsten Alkohol den Methylalkohol und zahlreiche Ueberführungen waren schon bekannt. Jetzt weiss man, dass diese

Körper sich auf das Grubengas $\mathrm{CH^4}$ zurückführen lassen, den vollständig gesättigten Kohlenwasserstoff mit 1 At. Kohlenstoff.

Man erhält durch Vertretung von 1 At. H das Chlormethyl $\mathrm{CH^3Cl}$, das Jodmethyl $\mathrm{CH^3J}$ oder von 2 Atomen H das Methylenchlorid $\mathrm{CH^2Cl^2}$, bei 3 Atomen das Chloroform $\mathrm{CHCl^3}$ und endlich bei Substitution sämmtlichen H den Chlorkohlenstoff $\mathrm{CCl^4}$.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam kann man alle diese Verbindungen wieder vom Cl befreien und auf Grubengas zurückführen.

Durch Einwirkung von Kali- oder Natronhydrat enthält man aus den Chloriden, Bromiden oder Jodiden die Alkohole: $\mathrm{CH^3Cl + KHO = KCl + CH^3(OH)}$ oder $\mathrm{CH^3-OH}$. Hier tritt für das 1 werthige Cl das einwerthige Hydroxyl ein und giebt nun das gleiche Beispiel, wie oben bei dem Aethylalkohol aufgeführt wurde.

Der Alkohol mit 2 At. Kohlenstoff ist der Aethylalkohol oder gewöhnliche Alkohol $\mathrm{C^2H^6O}$. Derselbe ist, auf den Aethylwasserstoff oder Dimethyl, Aethan zurückführen, $\mathrm{CH^3-CH^3 = C^2H^6}$, d. h. 2 Atome Grubengas verbinden sich gegenseitig, unter Verlust von 1 At. H, wodurch die einwerthige Verbindung $\mathrm{CH^3}$ entsteht, welche ihre freie Sättigungscapacität mit dem 2 At. $\mathrm{CH^3}$ austauscht, gegenseitig.

Das ölbildende Gas $\mathrm{C^2H^4}$ Aethylen besteht aus 2 Atomen $\mathrm{CH^2}$ od. $\mathrm{CH^2 = CH^2}$. Die Verbindung $\mathrm{CH^2}$ hat 2 ungesättigte Werthe, die sich wiederum gegenseitig austauschen; endlich ist in dem Acetylen $\mathrm{C^2H^2}$ der Ausgleich so aufzufassen $\mathrm{CH \equiv CH}$.

Das Chloräthyl ist zusammengesetzt $\mathrm{C^2H^5Cl = CH^3-CH^2Cl}$; d. h. das 1 Atom Chlor vom Aethan ist durch Chlor vertreten, ebenso bei Brom- und Jodäthyl. Wirkt auf Chloräthyl Kalihydrat ein, so erhält man: $\mathrm{CH^3-CH^2Cl + KOH = KCl + CH^3-CH^2-OH}$, d. h. genau so, wie bei dem Methylchlorid entsteht hier nun der Aethylalkohol $\mathrm{C^2H^6O = CH^3-CH^2(OH)}$, für Chlor ist 1 Atom Hydroxyl eingetreten.

Die Vertretung der Wasserstoffatome kann aber ebenso, wie bei Methyl, weiter gehen und zwar in dem einen oder anderen Atom $\overline{C}H^3$, als Endpunkt wird die Verbindung $\overline{C}Cl^3-\overline{C}Cl^3$ erhalten, der anderthalb Chlorkohlenstoff.

Es würde zu weit führen, die weiteren Einzelnheiten vorzulegen, es gehört dies in ein Lehrbuch der organischen Chemie und nicht zu der hier angestrebten Besprechung, allein eine andere Hypothese muss noch Erwähnung finden.

Bekanntlich bilden die Alkohole durch Oxydation Säuren und als Zwischenproduct Aldehyd. Der chemische Vorgang nach nunmehr älterer Auffassung war:

$C^4H^5O, HO + 2O = C^4H^3O, HO + 2HO$ und

$C^4H^3O, HO + 2O = C^4H^3O^3 + HO$; nach neuer Formel hat der Aldehyd das Zeichen $\overline{C}^2H^4\overline{O}$, die Essigsäure $\overline{C}^2H^4\overline{O}^2$ d. h. das früher meist ausserhalb der Verbindung geschriebene, sog. Hydratwasser ist hereingezogen und für C und O die Verdoppelung der Aequivalentenzahl eingetreten.

Führt man diese Formeln auf die Grundlage des Grubengases zurück, so ist Aldehyd des Aethylalkohols: $\overline{C}H^3-\overline{C}H\overline{O}$, d. h. der 2werthige $\overline{O}$ ist für 2 At. des einwerthigen Wasserstoffs eingetreten, und die Essigsäure ist: $\overline{C}H^3-\overline{C}\overline{O}(\overline{O}H)$, für das letzte Atom Wasserstoff ist das 1werthige Hydroxyl eingetreten.

Methylalkohol $= \overline{C}H^3-\overline{O}H$, Aldehyd $= \overline{C}H^2\overline{O}$, Ameisensäure $= \overline{C}H\overline{O}-\overline{O}H$. Die Sättigung des Kohlenstoffes in der Ameisensäure ist demnach folgende: 1 Werth durch H, 2 Werthe durch O und 1 Werth durch Hydroxyl. Man kann hierbei auch die Verbindung so auffassen $H-\overline{C}=\overline{O}-\overline{O}H$; man erhält hierbei eine Gruppe $C\overline{O}(\overline{O}H)$, welche einwerthig ist und dieser Werth ist hier durch H gedeckt, bei der Essigsäure durch $\overline{C}H^3$ u. s. w. Hierbei bleibt dann immer die Gruppe $C\overline{O}\overline{O}H$, deren Wasserstoff sich genau so vertreten lässt, wie in einem Säureradical z. B. ameisensaures Kali $= H-\overline{C}=\overline{O}-\overline{O}K$, essigsaures Kali $= \overline{C}H^3-\overline{C}=\overline{O}-\overline{O}K$. In der Oxalsäure ist sogar der eine am Kohlenstoff haftende Wasserstoff wieder durch die Gruppe $\overline{C}\overline{O}\overline{O}H$ vertreten

$H-\overset{\cdot\cdot}{C}O-OH$ = Ameisensäure, $\overset{\cdot\cdot}{C}OOH-\overset{\cdot\cdot}{C}OOH$ = Oxalsäure, dieselbe ist aber auch 2basisch, da sie zwei solche durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält. Die Gruppe $\overset{\cdot\cdot}{C}OOH-$ oder $\cdot-\overset{\cdot\cdot}{C}=O-OH$ hat man Carboxyl genannt und als Grundlage der organischen Säuren in sofern gewählt, als man bei 1basischen Säuren in die Formel 1 Atom der Carboxylgruppe einfügt, bei 2basischen 2 u. s. w. Ein grosser Theil der organischen Säuren lässt sich durch diese Annahme weit leichter aufklären, namentlich sämmtliche Alkoholsäuren, deren Entwickelung im Ganzen dieselbe, wie oben bleibt. Als complicirteres Beispiel mag noch der Amylalkohol dienen, derselbe besitzt die Formel $\overset{\cdot\cdot}{C}^5H^{12}O$, er enthält demnach 5 Atome $\overset{\cdot\cdot}{C}$ und ist auf 5 Atome Methyl oder Grubengas zurückzuführen.

$$\overset{\cdot\cdot}{C}H^3-\overset{\cdot\cdot}{C}H^2-\overset{\cdot\cdot}{C}H^2-\overset{\cdot\cdot}{C}H^2-\overset{\cdot\cdot}{C}H^2-OH.$$

Das erste schliessende Glied ist der einwerthige Kohlenwasserstoff $\overset{\cdot\cdot}{C}H^3$, dessen Werth durch den folgenden 2werthigen Kohlenwasserstoff $\overset{\cdot\cdot}{C}H^2$ völlig gesättigt wird. Der 2werthige $\overset{\cdot\cdot}{C}H^2$ sättigt sich ferner noch durch das folgende Glied $\overset{\cdot\cdot}{C}H^2$ u. s. w., bis der letzte freie Werth von $\overset{\cdot\cdot}{C}H^2$ durch Hydroxyl gedeckt wird. Substitutionen folgen nun ganz wie oben.

Die Gruppe oder das Radical Carboxyl ist eigentlich der völlig gleichen Annahme von Säureradicalen aus der anorganischen Chemie nachgebildet worden. Die frühere Schreibweise für Schwefelsäure war: HO, SO^3, bei Verdoppelung der Aequivalentenzahl für O und S wird dieselbe H^2O, SO^3 oder vereint H^2SO^4; nach der früher allgemeinen geltenden Auffassung trat die Basis für das Hydratwasser ein, KO,SO^3 u. s. w., oder man betrachtete auch schon damals diese chemischen Vorgänge als Vertretung für Wasserstoff. Das Kalium trat für den Wasserstoff ein; bei dem 2fach schwefelsauren Kali war mit KO, SO^3 noch 1 Atom HO, SO^3 verbunden. Nach der Theorie der Vertretung des Wasserstoffes wurde nach früherer Schreibweise die Schwefelsäure HSO^4 geschrieben, die Salpetersäure, HNO^6 u. s. w., d. h. es wurde die isolirte Stellung des Hydratwassers aufgehoben und letzteres

mit der Formel vereint. Hierdurch entstanden, der Schreibweise folgend, neue hypothetische Radicale, wenn man den Typus der Wasserstoffsäure als Vorbild nahm, HCl = Chlorwasserstoffsäure, HSO^4 = Schwefelsäure, HNO^6 = Salpetersäure; für Cl war demnach hier SO^4, NO^6 u. s. w. eingetreten. Nach neuer Schreibweise wird die Formel der Schwefelsäure $H^2\mathcal{S}\Theta^4$, der Salpetersäure $HN\Theta^3$. Will man die letzteren Säuren auf den Typus des Wassers übertragen, so gestaltet sich die Betrachtungsweise folgend:

$\Theta\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$, $\Theta\left\{\begin{matrix}N\Theta^2\\H\end{matrix}\right.$, $\Theta\left\{\begin{matrix}N\Theta^2\\K\end{matrix}\right.$ = Salpeter. Bei der Schwefelsäure müsste man dieselbe Auffassung auf 2 Atom Wasser beziehen und erhielt dann

$$\Theta^2\left\{\begin{matrix}\mathcal{S}\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right., \Theta^2\left\{\begin{matrix}\mathcal{S}\Theta^2\\K^2\end{matrix}\right. = \text{schwefelsaures Kali}$$

$\Theta^2\left\{\begin{matrix}\mathcal{S}\Theta^2\\KH\end{matrix}\right.$ = Zweifach schwefelsaures Kali u. s. w.; hierbei entstehen neue Radicale $N\Theta^2$, $\mathcal{S}\Theta^2$ u. s. fort, letzteres hat man Sulphuryl genannt. Will man auch hier Hydroxyl, — ΘH, eintreten lassen, so muss zunächst der Werth der Elemente in Rechnung gezogen werden. Der Stickstoff tritt in der Salpetersäure 5 werthig auf, die Formel der wasserfreien Säure, des Anhydrides, ist $\overset{V}{N}{}^2\overset{II}{\Theta}{}^5$, des ersten Hydrates $HN\Theta^3$ oder $N\Theta^2(\Theta H)$ oder $\Theta = \underset{\underset{\Theta H}{|}}{N} = \Theta$; die Formel des Schwefelsäureanhydrides ist $\mathcal{S}\Theta^3$, wodurch sich der Schwefel hier als 6 werthig zeigt $\overset{VI}{\mathcal{S}}\overset{II}{\Theta}{}^3$, das erste Hydrat ist $H^2\mathcal{S}\Theta^4$ oder $\mathcal{S}\Theta^2(\Theta H)^2$ oder $\Theta = \underset{\underset{\Theta}{\|}}{\mathcal{S}}\begin{matrix}-\Theta H\\-\Theta H\end{matrix}$, der Wasserstoff des Hydroxyls kann durch Metalle ausgetauscht werden, wodurch die Salze entstehen. Jedenfalls giebt diese Art der Auffassung sehr werthvolle Einblicke in die Constitution der Verbindungen und die dadurch schon gewonnenen Errungenschaften sind sehr wesentliche. Man hat wegen dieser besonderen Betrachtungsweise wiederum Namenwechsel eingeführt und

bezeichnet die salpetersauren Salze als Nitrate, die schwefelsauren als Sulfate und dergl. mehr. In richtiger Folge nennt man dann schwefelsaures Kali = Kaliumsulfat, salpetersaures Kali = Kaliumnitrat, müsste aber auch dann die Schwefelsäure Wasserstoffsulfat nennen, die Salpetersäure Wasserstoffnitrat u. s. w. Dass eine andere Theorie andere Bezeichnungen mit sich führt, ist sehr richtig, aber desshalb braucht die bisherige Bezeichnung nicht umgestossen zu werden, denn die logische Folge würde sein, bei jeder neuen Theorie die ganze Nomenclatur zu ändern.

Die frühere Auffassung gab auch an, dass wasserfreie Säuren keine eigentlichen Säuren in chemischer Thätigkeit seien, mit dem Namen Anhydrid wird durchaus nicht mehr als „wasserfrei" besagt und dadurch, dass man wasserfrei statt wasserfreie Säure sagt und ersteres Wort aus fremden Sprachen entlehnt, wird gewiss nichts geändert und würde deutsch sehr gut Ausdruck finden können. So ist es auch mit dem unschön klingendem Worte Hydroxyl, vielleicht hätte man, um das Unvollständige des Wassers zu bezeichnen, hier den Ausdruck Wasverbindung geben können, jedenfalls kürzer und direct dem Worte Wasser entlehnt. Falsch ist es jedenfalls, wenn man eine Theorie mit der zweiten vermengt und von schwefelsaurem Kalium redet; die Annahme der Schwefelsäure setzt als Gegenstück die Base voraus, nicht das Metall für sich.

Der Werth und die Bedeutung der neuen Aequivalentenzahlen führt gewiss zu Speculationen, Anschauungen, welche früher nicht gekannt waren und haben diese Forschungen sehr rasch bedeutende Aufklärungen gebracht. Für jetzt soll die Besprechung noch nicht auf das Gebiet der weiteren organischen Verbindungen geführt werden, da der Einblick sonst erschwert wird.

Bei der Besprechung der Salpetersäure und Schwefelsäure und der Anwendung der Hydroxyltheorie auf deren Formel musste aber schon der Ausdruck gebraucht werden, dass hier der Stickstoff 5 werthig sich zeige, der Schwefel 6 werthig, u. s. w.

Mit der Annahme des chemischen Werthes der Elemente oder der Anwendung desselben ist natürlich auch der Weg der unbeschränkten Verwerthung dieser Theorie geöffnet. Man bezeichnet sehr vielfach den Werth auch als Valenz und spricht dann von der Valenz der Elemente. Ausgehend von der Anfangs dieser Besprechung gegebenen Feststellung des Werthes wurde der einwerthige Wasserstoff aus verschiedenen Gründen zur Einheit gewählt, als Körper mit kleinster Atomzahl, von geringstem specifischem Gewichte, als geeignetster Stützpunkt für die nach Avogadro zu bemessenden Volumverhältnisse der Gase.

Nimmt man H = 1 und überträgt dies nach den besprochenen Erfahrungen auf andere Elemente, so sind ferner einwerthig: Cl, Br, J, F, zweiwerthig O, S, Se u. s. w. Gemäss dieser zweiwerthigen Elemente kann nun auch ein solches zur Werthbestimmung dienen. Ein durch Sauerstoff vollständig gesättigtes Element, wird soviel werthig sein, als Sauerstoffatome vorhanden sind × 2, weil Sauerstoff eben 2 werthig ist und dies lässt sich nunmehr auf jedes Element übertragen, dessen Werth bekannt ist.

Bei dem einfachen Versuche der Uebertragung auf S zeigt sich derselbe im Schwefelwasserstoff 2 werthig, H^2S, was auch vollständig mit dem Volumen des Gases stimmt. In SO^2 würde der Schwefel 4 werthig sein, in SO^3 6 werthig, endlich in SCl könnte man den Schwefel auch 1 werthig annehmen, in SCl^2 2 werthig.

Das Chlor ist nach der directen Verbindung mit H zu HCl einwerthig und wurde bei den früheren Beispielen namentlich mit zur Bestimmung des Werthes, der Valenz, der Elemente benutzt.

In der unterchlorigen Säure zeigt sich das Chlor gleichfalls als 1 werthig, Cl^2O oder Cl—O—Cl, das Hydrat würde Cl—O—H sein.

In der chlorigen Säure wird das Chlor 3 werthig. Cl^2O^3, Hydrat $= \overset{III}{Cl}\overset{II}{O}-\overset{I}{O}H$, in der Chlorsäure 5 werthig $= Cl^2O^5$,

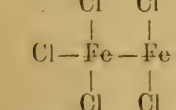
Hydrat = $\overset{V\ II}{Cl}O^2-\overset{I}{O}H$, in der Ueberchlorsäure sogar 7 werthig = Cl^2O^7, erstes Hydrat = $\overset{VII\ II}{Cl}O^3-\overset{I}{O}H$.

Nach dieser Auffassung tritt ein Element, vielleicht jedes, als mehrwerthig auf, polyvalent, und man bezeichnet dies Verhalten als Polyvalenz.

Dass hierbei der Willkür Raum gegeben wird, ist natürlich, da man viele dieser Verbindungen durch Annahme zusammengesetzter Radicale auch anders auffassen kann. Dies auch der Grund, warum fast kein Lehrbuch mit dem anderen darin übereinstimmt, der eine Chemiker bezeichnet das Indium als 1 werthig, der zweite als 2 werthig, d. h. giebt diesem oder jenem Werthe den Vorzug; jedenfalls werden dann bei dem betreffenden Elemente die anderen Anschauungen noch vorgeführt, sollten es wenigstens sein.

Bei Annahme des Mehrwerthes, der Polyvalenz, kann ebenso die eine Angabe hier bestritten, dort für richtig aufgestellt werden. Es ist dies die völlig berechtigte Untersuchung über die Tragweite der Theorie, nur gehörte die Meinungsverschiedenheit weniger in das eigentliche Lehrbuch, als in das Gebiet der Tagesliteratur, damit ersteres mehr das Bleibende und Einfache wiedergebe.

Das Eisen ist im $FeCl^2$ zweiwerthig, im $FeCl^3$ dreiwerthig, in FeS^2 vierwerthig, in der Eisensäure FeO^3 sechswerthig, verdoppelt man die Formel des Eisenchlorides zu Fe^2Cl^6, so lässt sich diese Verbindung auch sehr gut als vierwerthig bezeichnen.



Cl—Fe—Fe—Cl, ebenso Aluminiumchlorid u. s. w.

Hieraus erklären sich die verschiedenen Angaben hinreichend.

Die Untersuchungen über den Werth der Elemente sind keineswegs geschlossen, jede genaue bestimmte oder erkannte Verbindung verspricht neuen Aufschluss, Bestätigung des Bekannten oder das Gegentheil.

Für jetzt mag die kurze Besprechung mit der Zusammenstellung derjenigen Werthe schliessen, welche man vorzugsweise gebraucht.

Tabelle des chemischen Werthes der Elemente nach den allgemeinen angenommenen Verhältnissen.

Einwerthige Elemente.

H, Cl, Br, J, F, K, Na, Li, Rb, Cs, Ag.

Zweiwerthige Elemente.

O, S, Se, Te, Ba, Be, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Jn, Pb, Cu, Hg, Ce, La, Di, Y, Er, U, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Rh.

Dreiwerthige Elemente.

N, P, B, As, Sb, Bi, Tl, Au, Al, Cr.

Vierwerthige Elemente.

Pt, Pd, Jr, Os, Ru, Th, Ti, V, Sn, Zr, C, Si.

Fünfwerthige Elemente.

Mo, Nb, Ta.

Sechswerthige Elemente.

W.

Eine neue interessante Thonerdebildung.

Von Dr. Carl Jehn in Geseke und A. Henze.

Eine äusserst merkwürdige und wahrscheinlich einzig in ihrer Art dastehende Oxydation hatten wir vor kurzem zu bemerken Gelegenheit. Der Eine von uns rieb zufällig ein Stück metallisches Aluminium auf der inneren Fläche eines weissen, weichen Lederlappens, der zur Umpackung einer Quecksilbersendung gedient hatte und in Folge dessen von Hg imprägnirt war. Die geriebene Metallfläche wurde matt, und nach wenigen Augenblicken wuchsen aus derselben weissliche Wülste heraus. Im ersten Augenblicke glaubten wir ein Aluminiumamalgam unter den Händen zu haben. Die

angestellte Untersuchung ergab jedoch sofort, dass die circa 3 mm. hohen Gebilde reine Thonerde waren. Beim Reiben des Aluminium's für sich wurde eine Oxydation nicht erzielt. Die Wirkung des Quecksilbers ist natürlich nur eine katalytische; wahrscheinlich dringt Hg in Al ein, dies letztere erhält nun hierdurch die Eigenschaft, sich bei der durch das Reiben bewirkten Erwärmung zu oxydiren.

Wie Herr Professor Reichardt brieflich mittheilte, zeigte quecksilberhaltiges Aluminium bei blossem Erwärmen besagte Erscheinung allerdings nicht, sofort aber nach raschem Reiben. Versuche mit $HgCl^2$, Hg^2Cl^2, HgJ^2 und HgO ergaben ebenfalls Thonerdebildung. Die Lösung der Frage, ob vielleicht eine Dissociation dieser Hg verbindungen erfolgt und nur das metallische Hg das die Oxydation hervorrufende Agens, dürfte einer weiteren Untersuchung überlassen bleiben.

HgS rief dagegen diese Erscheinung nicht hervor.

Geseke, den 11. November 1874.

Ueber Monas prodigiosa und den von ihr erzeugten Farbstoff.

Von Otto Helm, Apotheker in Danzig.

Zweimal hatte ich in meinem Wohnorte Danzig Gelegenheit, diese interessante Kugelbacterie zu beobachten, welche im Mittelalter zu aller Art Aberglauben (ich erinnere hier nur an die blutende Hostie) und in Folge dessen zu den grausamsten Verfolgungen und Judentödtungen Veranlassung gab. Zuerst lernte ich dieselbe im Sommer 1872 kennen, das anderemal Mitte Juli 1874 in einem übrigens in gesunder Lage befindlichen Hinterhause der Rechtstadt; sie verbreitete sich dort in solcher Menge auf allen Speisen, welche nur kurze Zeit in den inficirten Räumen verweilten, dass ihre Ausrottung nur dadurch bewirkt werden konnte, dass die Speiseaufbewahrung in das Vorderhaus verlegt wurde. Erwähnenswerth dürfte hier noch der Umstand sein, dass in demselben

Hause $^1/_4$ Jahr vorher auf Wurst leuchtende Stellen beobachtet wurden; die von mir angestellte microscopische Untersuchung des leuchtenden Stoffes ergab kein positives Resultat.

Ueber die Art des Verbreitens der in feuchter, schleimiger Hülle eingebetteten Monas prodigiosa beobachtete ich, dass solche sehr leicht und schnell durch Fliegen und andere Insecten, welche sie von Speise zu Speise tragen, bewirkt wird; in nicht ganz so kurzer Zeit erfolgt die Verbreitung auch durch die Luft. Ich stellte meine dahin zielenden Versuche unter einer geräumigen Glasglocke an, welche an ihrem oberen Theile eine Oeffnung besass, die durch einen Glasstöpfel verschlossen werden konnte. Die Glasglocke ruhte auf einem Teller, welcher letztere die mit der Bacterie behaftete Speise trug. Hing ich in diese Glocke ein Stückchen gekochter Kartoffel, Fleisch oder Brod und verschloss sorgfältig, so dass keine Bewegung der Luft innerhalb der Glocke stattfinden konnte, so dauerte es dennoch nicht lange, in einem Falle 1 Tag, in zwei andern Fällen kaum 3 Tage, bis die frei in der Luft schwebende Speise gleichfalls anfing, roth zu werden; die mikroskopische Untersuchung zeigte leicht, dass die rothen Flecken Monas prodigiosa waren. Wurde ein mit Glycerin bestrichenes Glasplättchen einige Decimeter über die feuchte Bacteriencultur gehängt, so beobachtete ich nach zwei Tagen, wenn ich das Glycerin unter einem Mikroskop bei 500 bis 1000facher Vergrösserung durchmusterte, dass die Bacterie in mehreren Exemplaren sich darauf niedergelassen hatte, dieselbe sah jedoch nicht roth aus.

Ihre Vermehrung auf gekochtem Fleisch, Kartoffeln etc. ging schnell von Statten; in Zeit von wenigen Tagen waren die genannten Speisen gewöhnlich vollständig, erst rosaroth dann dunkelroth von ihr überzogen; nach dieser Zeit ergoss sich ein dicker blutrother Saft von den Speisen herab auf die Tellerfläche. Nach etwa 10 Tagen wurde die blutrothe Färbung orangeroth, endlich schmutziggelb, während sich gleichzeitig eine reichliche Schimmelbildung einstellte. Der während diesen Culturen hervortretende Geruch war dumpfig, ähnlich

dem, welchen Pilze an feuchten Orten verbreiten, etwa wie der sogenannte Hausschwamm (Merulius lacrymans).

Wurde ein Tröpfchen der rothen Flüssigkeit, mit etwas Wasser verdünnt, bei 500facher Vergrösserung beobachtet, so sah man dunkle Punkte, welche lebhafte Bewegung zeigten; wurde das mikroskopische Präparat mit Lak vollständig eingeschlossen, so bewegten sich die Bacterien noch nach 24 Stunden fast ebenso lebhaft, die Beweglichkeit schwächte sich nach 2 bis 3 Tagen bedeutend ab, hörte aber erst nach 2 Wochen vollständig auf, nachdem ein Zerfallen oder Verschrumpfen der Zellen eingetreten war. Bei 1000facher Vergrösserung und hellem Lichte sah ich die Bacterien als runde Körperchen, welche mit einem rothen Inhalte gefüllt waren und in einer röthlichen Flüssigkeit schwammen. Der rothe Inhalt trat um so deutlicher hervor, je verdünnter das Medium war, in welchem die Zellen schwammen. Darnach ist wohl mit einiger Sicherheit anzunehmen, dass die einzelne Zelle die rothe Flüssigkeit nicht ausscheidet, sondern dass sie dieselbe in ihrem Inneren producirt und erst bei ihrem Untergange ausgiesst. Stäbchenförmige Bacterien waren in der frischen rothen Cultur nicht zu finden, dieselben stellten sich dann erst ein, wenn die Cultur mehrere Tage alt und missfarbig wurde, sie sind jedenfalls ein secundäres Gebilde; gefärbt erschienen die Körper dieser stäbchenförmigen Bacterie niemals.

Bei einem Culturversuche, welchen ich unter der Glasglocke auf einer Kartoffel anstellen wollte, erhielt ich selbst am 4. Tage scheinbar keine Uebertragung; die etwa 6 Decimeter über den rothen Bacterien hängende Kartoffel nahm jedoch ein verdächtiges schleimiges Aussehen an und als ich den Schleim unter dem Mikroskope untersuchte, fand ich darin dieselbe Bacterie, nur nicht mit rothem Inhalte, ebenso wie ich sie vorhin im Glycerin beobachtete; weder an Grösse noch Gestalt unterschieden sich die Zellen, sondern nur durch die Farbe. Die in der Glocke hängende Kartoffel änderte ihre Farbe auch nach 6 Tagen nicht, dann siedelte sich eine Mucor-Vegetation auf derselben an, die sie bald vollständig in

Anspruch nahm. Welcher Umstand hier maassgebend war, um die Uebertragung der rothen Bacterie zu verhindern oder deren Farbe nicht zum Vorschein kommen zu lassen, weiss ich nicht. Die Culturen wurden immer in einem und demselben Zimmer vorgenommen. Die Temperatur wechselte kaum, das Sonnenlicht war bei der letzten Cultur vielleicht etwas stärker. Weitere Nachforschungen über diesen Zwischenfall unterblieben, weil ich längere Zeit von Hause abwesend sein musste und bei meiner Rückkehr die Culturen vollständig durch Schimmel zerstört vorfand.

Was nun die charakteristischen Eigenschaften des Farbstoffs der Monas prodigiosa anbelangt, so habe ich damit nachstehende Untersuchungen angestellt:

Baumwolle und Leinengewebe wurden durch denselben, rosaroth, thierische Faser blutroth gefärbt, durch Wasser liess sich die Farbe nicht wieder auswaschen, dagegen wurde sie allmälig durch Sonnenlicht vollständig ausgebleicht.

Wasser löst den Farbstoff nicht auf, mit ihm vermischt stellt er eine trübe rothe Flüssigkeit dar, welche auch trübe durch ein Filter geht, Aether löst ihn ebenfalls nicht vollständig, dagegen ist er leicht in Alkohol löslich. Die Lösung sieht hellblutroth aus mit einem Strich ins Gelbe, sie reagirt neutral.

In seinem äusseren Verhalten hat der Farbstoff viel Aehnlichkeit mit dem Anilinroth, wie Prof. Erdmann nachgewiesen. Ich habe sein Verhalten zu chemischen Reagenzien und Lösungsmitteln nochmals durchgeprüft und mit dem Anilinroth verglichen; es ergaben sich dabei doch wesentliche Unterschiede. Als vergleichende Anilinfarbe bediente ich mich einer schwachen alkoholischen Fuchsinlösung.

Gegen Chlorwasserstoffsäure verhält sich der Bacterienfarbstoff sehr constant; Zusatz eines Tropfens davon verändert die gelbrothe Farbe in rein rosa, ein vermehrter Zusatz selbst bis zu gleichen Theilen bringt keine Veränderung hervor, auch durch nachfolgende Siedhitze wird die Farbe nur sehr wenig abgeschwächt, während das Anilinroth durch wenige

Tropfen Chlorwasserstoffsäure violett, bei vermehrtem Zusatz aber entfärbt wird.

Wenige Tropfen Schwefelsäure färben gleichfalls rein rosa, ein stärkerer Zusatz von concentrirter Säure verändert die Rosafarbe allmälig ins violette, gleiche Theile der Farbstofflösung und der concentrirten Säuren zeigen schliesslich eine rein violette Färbung.

Salpetersäure bringt gleiche Wirkungen hervor, wie Schwefelsäure, nur tritt bei stark vermehrtem Zusatz eine schmutzig gelbe Farbe hervor.

Anilinroth wird schon durch wenige Tropfen Schwefelsäure violett, durch mehrere blau gefärbt, ein stark vermehrter Zusatz verändert das blau in schwachgelblich. Durch Salpetersäure wird Anilinroth erst nicht verändert, ein stärkerer Zusatz färbt die Lösung schmutzig violett, endlich schmutzig grün.

Schweflige Säure und Essigsäure verändern die gelbrothe Farbe des Bacterienfarbstoffs gleichfalls in rein rosa; hier sowohl wie auch bei der Rosafärbung durch andere Säuren wird durch Sättigen der Säure mit einem kohlensauren Alkali die ursprüngliche gelbrothe Farbe wiederhergestellt.

Kali und Ammoniaklösung verändern die gelbrothe Farbe schnell in rein gelb, die auch beim Erwärmen der Lösung bleibt; ein Uebersättigen mit verdünnter Säure bringt leicht die Rosafärbung wieder hervor. Anilinroth durch Zusatz starker Alkalien erst in der Farbe abgeschwächt, dann entfärbt sich die Mischung allmälig vollständig, wird durch Uebersättigen mit einer Säure aber auch wieder hergestellt.

Kohlensaure Kalilösung färbt den Bacterienfarbstoff gleichfalls gelb, dagegen bewirkt kohlensaures Ammoniak keine Veränderung. Anilinroth wird durch letzteres Reagenz auch nicht verändert, durch kohlensaures Kali allmälig gebleicht.

Kalkwasser färbt den Bacterienfarbstoff gelb; eine schwache Chromsäurelösung ebenfalls dunkelgelb. Chlorkalklösung sowie Chlor bleichen die Farbe sogleich. Eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron (Eau de Javelle) bringt gelbe Färbung hervor.

Chlorzinn verändert die Farbe anfangs nicht, später blasst sie aus, während Anilinroth dadurch violett gefärbt wird.

Die alkoholische Lösung des Farbstoffs hält sich auch im Lichte lange unverändert, mit Wasser mischt sie sich klar in allen Verhältnissen; bei gelinder Temperatur abgedampft scheidet sich der Farbstoff ab, sobald der Träger desselben, der Alkohol, verdampft ist; die zurückbleibende vom Farbstoff getrübte Flüssigkeit trocknet bei weiterem Verdampfen in gelinder Wärme zu einem rothen Ueberzuge aus, der sich auf dem Grunde der Abdampfschale fest anlegt. In Alkohol ist dieser Körper wieder leicht löslich, ebenso in Petroleumäther, Steinkohlenbenzin und Schwefelkohlenstoff, dagegen löst er sich nur zum Theil mit gelber Farbe in reinem Aether und Essigaether. Anilinroth ist dagegen in Petroleumäther, Steinkohlenbenzin und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Wird der blutrothe Verdampfungsrückstand mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so färbt er sich schmutzig violett, wird dazu eine Spur von gelöstem chromsauren Kali gefügt, so tritt sofort eine braune Färbung ein, die allmälig in rein grün übergeht. Chlorwasserstoffsäure verändert die rothe Farbe des Ueberzuges nicht, während Anilinroth sogleich gelb gefärbt wird.

Recht rein erhielt ich den beschriebenen Farbstoff, wenn die durch längeres Absetzen geklärte spirituöse Lösung bei mässiger Wärme verdampft und der trockne Rückstand mit Petroleumäther aufgenommen wurde, es bleibt ein brauner schmieriger Rückstand. Die geklärte rothe Lösung wieder verdampft hinterlässt einen schön blutrothen Rückstand, welcher alle vorbeschriebene chemische Reactionen in grösserer Reinheit wiedergiebt; so wurde die spirituöse Lösung desselben durch wenige Tropfen Salpetersäure rein rosa, durch mehrere Tropfen rein violett gefärbt, durch einen stark vermehrten Zusatz trat Entfärbung ein.

Codeïnreaction.

Von R. Calmberg in Darmstadt.

Im Widerspruche mit der Pharmacopöe habe ich gefunden, dass zerriebenes Codeïn mit conc. Schwefelsäure eine hellrosarothe Farbe annimmt, welche auf Zusatz eines kleinen Stückchens Eisenchlorid nur sehr langsam ins bläuliche, oder richtiger violette übergeht. Nimmt man anstatt festem Eisenchlorid Liq. F. sesq. chl., so entsteht eine olivengrüne schmutzige Färbung, die erst nach mehreren Stunden violett erscheint. Nach längerem Stehen setzt sich jedoch in beiden Fällen ein bläulicher Niederschlag ab, während die überstehende Säure, gegen das Licht gehalten violett bleibt. Bringt man Codeïn in einem Stücke in die in einem Cylinder befindliche Säure, so erfolgt erst nach $^1/_2$ Tage die Lösung, welche schwach hellbraun erscheint. Eine absolut farblose Lösung ist demnach nicht herzustellen. Die mit zerriebnem Codeïn hergestellte hellrothe Lösung nimmt von selbst nach Verlauf mehrerer Tage eine violette Farbe an. Am schnellsten bewerkstelligt man übrigens diese Identitätsreaction, wenn man das in Schwefelsäure gelöste Codeïn etwas erhitzt und dann mittelst eines Glasstabes einen Tropfen Liq. F. s. zusetzt. In Bezug auf die vorgeschriebene äuserst geringe Quantität des letzteren braucht man nicht so ängstlich zu sein, dieselbe darf dem Codeïn gleich kommen. Es entsteht nach heftigem, kurzen Aufschäumen, sofort eine intensiv blaue, fast dem Ultramarin ähnliche Färbung.

Ueber Untersuchung des Bieres auf fremde Zusätze.

Von G. C. Wittstein.

In dem Bierlande Bayern wiederholt sich mehr als anderswo von Zeit zu Zeit die Klage über Verfälschung des Nationalgetränks, und von Leuten, die sich recht weise dünken, kann man auch wohl die Aeusserung hören: seitdem die Brauer angefangen hätten, chemische Kenntnisse zu erwerben, um

diese bei ihrem Geschäfte zu verwerthen, ginge es mit der Qualität des Biers immermehr bergab.

Die Gewinnsucht führt allerdings oft auf Abwege, bei den unentbehrlichsten und am meisten consumirt werdenden Nahrungsmitteln tritt der Versucher nur zu leicht an den in soliden Grundsätzen nicht Sattelfesten heran, und es wäre im Hinblick auf die Schwächen der menschlichen Natur sogar zu verwundern, wenn das Bier allein eine Ausnahme machen, d. h. von jeglicher Fälschung frei bleiben würde. Die Brauer brauchen sich übrigens wegen dieser „Verdächtigung" nicht sofort zu erhitzen, da die Erfahrung lehrt, dass jeder Stand seine räudigen Schafe aufzuweisen hat. Die Brauer brauchen sich auch nicht, wie ich hinzuzufügen mich beeile, zu fürchten, dass ich mir vorgenommen habe, sämmtliche über ihr „frevelhaftes giftmischerisches Treiben" kursirende Gerüchte einer umfassenden Beleuchtung zu unterziehen; dürfen sich vielmehr versichert halten, dass ich nur von solchen Gerüchten speciell Notiz nehmen werde, welche vernünftigerweise die Möglichkeit ihrer Begründung in sich tragen.

Der Ueberschrift dieses Aufsatzes gemäss sollte hier nur von den fremden Zusätzen zum Biere, also von den eigentlichen Fälschungen desselben die Rede sein. Dennoch möchte ich mir erlauben, einige andere Bemerkungen vorauszuschicken, welche sich auf diejenigen Veränderungen beziehen, denen das Bier nicht in Folge fremder Zusätze, sondern sorgloser Aufbewahrung ausgesetzt ist. Die hauptsächlichste derartige Veränderung ist das Sauer- und Schaalwerden, welches beides sich durch Geruch, Geschmack und Trübung zu erkennen giebt. Nase, Zunge und Augen sind also hier die geeigneten Reagentien, nicht aber das blaue Lackmuspapier, dessen Rothwerden schon manche über das Verhalten des Biers zu demselben irrig unterrichtete Personen (auch Beamte der Justiz) zu ungerechter Beurtheilung verleitet hat. Jedes gute Bier reagirt sauer, und zwar ganz entschieden sauer, schmeckt aber nicht sauer, und erst der saure Geschmack berechtigt dazu, dasselbe als Getränk zu beanstanden, weil es nun in die saure Gährung übergegangen ist.

Sauer gewordenem Biere durch Zusatz von Potasche oder Soda wieder aufhelfen zu wollen, wäre ein verzweifeltes Mittel, denn er würde das Getränk eher noch verschlechtern, indem er ihm einen neuen fremden Geschmack ertheilte und seine Trübheit vermehrte. Wendet man wenig Alkali an, so erzielt man den gewünschten Erfolg nicht, und setzt man so viel davon zu, dass der saure Geschmack verschwindet, so treten jene beiden Uebelstände ein. Will man volle Gewissheit erlangen, ob eine derartige Manipulation mit dem Biere vorgenommen sei, so muss man 200 g. davon einäschern, und die Asche wiegen; sie darf $\frac{1}{2}$ Procent von dem Gewichte des Bieres nicht überschreiten.*) Prüfung der Asche auf Kali oder Natron wäre unstatthaft, da das Bier schon von den beiden Rohmaterialien (Malz und Hopfen) her diese Alkalien enthält. Gleichwohl hat man mitunter diesen Irrweg betreten und Bier, in dessen Asche jene Alkalien gefunden waren, für mit Potasche oder Soda oder beiden verfälscht erklärt!

Eine andere nachtheilige Folge sorgloser Aufbewahrung besteht in der Aufnahme von Metallen. Es leuchtet ein, dass gegen eine stark saure reagirende Flüssigkeit wie das Bier, die sogenannten unedlen Metalle (Eisen, Blei, Zinn, Zink, Kupfer) sich nicht indifferent verhalten werden, wenn sie mit demselben eine Zeit lang in Berührung bleiben. Vor allen kommt hier das Kupfer in Betracht, aus welchem die Braupfannen gefertigt sind; aber glücklicherweise wird dasselbe nur dann angegriffen, wenn die Bierwürze in demselben erkaltet und lange stehen bleibt. Da das fertige Bier in hölzernen Fässern aufbewahrt wird, so ist dadurch eine Verunreinigung mit Metallen ausgeschlossen, und diese nur noch durch zufällige Umstände (z. B. wenn die Nägel der Fassreifen durch die Dauben hindurch bis in das Innere reichen; wenn unreine

*) Zur Vermeidung von Missverständnissen bemerke ich, dass der obige Aschengehalt sich nur auf deutsches, speciell bayerisches Bier bezieht. Die englischen Biere sind, wie aus den Untersuchungen von Th. Dickson hervorgeht (Phil. Mag. 1849, 3. Ser., XXXIII. 341. Dingler's polyt. Journ. CX. 3 Ti), durchgängig weit aschenreicher.

kupferne oder messingene Hähne zum Abzapfen des Biers angewendet werden) möglich. Als allgemeine Regel gilt daher, dass das Bier durch Schwefelwasserstoff gar keine Veränderung und durch Ammoniak nebst Schwefelammonium keinen schwarzen oder überhaupt keinen solchen Niederschlag geben darf, welcher, nach dem Auswaschen, beim Behandeln mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entbindet. —

Ich wende mich nun zu den eigentlichen Fälschungen. Die Stoffe, von denen man theils vermuthet, theils mit Bestimmtheit behauptet, dass sie bei der Fabrikation des Biers eine nicht zu rechtfertigende, ja selbst verbrecherische Rolle spielen, gehören sämmtlich zu den organischen, und ihrem Geschmacke nach zerfallen sie in zwei Gruppen, süsse und bittere.

Die süssen sind der Stärkezucker (oder Stärkesyrup) und das Glycerin. Ich würde sie beide mit Stillschweigen übergehen, wenn nicht mehrseitig und bis in die neueste Zeit angegeben wäre, dass Bierbrauer sie ihrem Fabrikate zusetzten, um dadurch einen pekuniären Vortheil zu erreichen.

Was den Stärkezucker betrifft, so soll er eine Ersparung an Malz erzielen, kann aber natürlich nur den Malzzucker ersetzen. Da er indessen, gleich diesem, im Verlaufe der Gährung durch Bildung von Weingeist ganz oder fast ganz verschwindet, so giebt er sich nur indirekt dadurch zu erkennen, dass solches Bier ungewöhnlich arm an Extrakt ist.

Das Glycerin, bekanntlich der geistigen Gährung nicht fähig, würde das Bier süss machen; von einer Verfälschung des letzteren damit kann also vernünftigerweise keine Rede sein. Wird dem Brauer eine süsse syrupartige Flüssigkeit als Malzsurrogat angepriesen, so muss er die Vorsicht gebrauchen, dieselbe erst probweise zu untersuchen oder untersuchen zu lassen, wenn er nicht durch voreiligen Zusatz derselben zu seinem Fabrikate, dieses eventuell total unverkäuflich machen will.

Ernstere Beachtung verdienen die bitteren organischen Stoffe, und zwar folgende:

Aloë,

Bitterkleeblätter (resp. das darin befindliche Menyanthin).

Enzianwurzel (resp. das Gentipikrin).

Herbstzeitlose (Wurzel, Blüthe und Same; resp. das Colchicin).

Koloquinte (resp. das Colocynthin).

Kokkelskörner (resp. das Pikrotoxin).

Krähenaugen (resp. das Brucin und Strychnin).

Pikrinsäure.

Quassiaholz (resp. das Quassiin).

Wermuthkraut (resp. das Absinthiin).

Alle diese Substanzen sind oder enthalten Bitterstoffe von durchgängig so entschiedener Natur, dass sie schon in geringener Dosis, als der Hopfen angewendet zu werden pflegt, dessen Bitterkeit ersetzen, ohne indessen das Aroma und andere für die Bierfabrikation wichtige Bestandtheile desselben (Gerbestoff, Harz) vertreten zu können. Abgesehen von einer schon aus diesem Grunde unzulässigen Ersetzungsfähigkeit dem Hopfen gegenüber, besitzt die Mehrzahl noch giftige (narkotische oder betäubende) Eigenschaften.

Als unschädlich können unter diesen Bitterstoffen bezeichnet werden: der Bitterklee, Enzian, Wermuth und ebenfalls auch die Quassia, bedenklicher, weil schon in kleiner Menge heftig purgirend, sind die Aloë und Koloquinte. Geradezu schädlich dagegen, weil giftig wirkend, sind die übrigen vier: Herbstzeitlose, Kokkelskörner, Krähenaugen und Pikrinsäure, und selbstverständlich in noch weit höherem Grade die reinen Quintessenzen der drei ersten, nämlich das Colchicin, Pikrotoxin, Brucin und Strychnin.

Obgleich daher bei der Prüfung des Biers sämmtlichen genannten Bitterstoffen Aufmerksamkeit geschenkt werden muss, so steigert sich doch letztere bei den eigentlich giftigen unter ihnen. Dabei kann ich indessen nicht umhin, gleich anzufügen, dass, meines Wissens, bis jetzt noch kein einziger derselben mit positiver Gewissheit in irgend einem Biere nachgewiesen worden ist, entweder weil das gerade untersuchte Bier keinen von ihnen enthielt, oder weil, namentlich in früheren Jahren,

die Ermittlung der meisten auf erhebliche Schwierigkeiten stiess. Diese sind allerdings in neuester Zeit, in Folge der in der organischen Chemie gemachten Fortschritte, überwunden; aber man wird demungeachtet noch in vielen Fällen vergeblich danach im Biere suchen, erstens weil ihre Anwendung von Seite der Bierbrauer nicht so häufig geschieht, als man im Publikum zu glauben geneigt ist, und zweitens weil einer solchen verwerflichen Praxis der Kostenpunkt entgegensteht. Abgesehen davon, dass keiner der genannten Bitterstoffe auch nur entfernt im Stande ist, den Hopfen zu ersetzen, demgemäss ein damit zur Ersparung von letzterem erzeugtes Bier schon ein ganz abweichendes physikalisches Verhalten zeigt und sofort Verdacht erregt, so würde ihre Anwendung nur bei extrem hohen Hopfenpreisen pekuniär vortheilhaft sein; denn unter den gewöhnlichen Verhältnissen bleibt der Hopfen immer noch der billigste Bitterstoff des Biers, der übrigen Vortheile, welche derselbe zum Zweck der Läuterung und Haltbarkeit dieses Getränks darbietet, nicht zu gedenken, Vortheile die, wie gesagt, kein anderes bitteres Vegetabil, kein anderer Bitterstoff in sich vereinigt.

Man hat namentlich die Kokkelskörner häufig in Verdacht gehabt und zum Theil noch, dass die Brauer sie dem Biere zusetzen, um demselben nicht nur Bitterkeit, sondern auch grössere Betäubungsfähigkeit zu verleihen, also um gleichsam zwei Fliegen mit einer Klappe zu schlagen. Dazu gesellt sich noch, dass notorisch weit mehr Kokkelskörner durch den Handel zu uns gelangen, als zum Arzneigebrauche dienen, und daraus ist man sofort bereit den Schluss zu ziehen, dass der grösste Theil der eingeführten Kokkelskörner den Weg in die Bierbrauereien einschlage. Dies ist aber ein sehr voreiliger Schluss, denn derselbe lässt ganz unberücksichtigt, dass die Kokkelskörner grösstentheils zum Vertilgen des kleinen Ungeziefers und zum Betäuben der Fische benutzt werden.

Damit kann und soll indessen die Möglichkeit der Anwendung des einen oder andern der genannten Bitterstoffe, und insbesondere der Kokkelskörner zum Fälschen des Biers keineswegs in Abrede gestellt werden. Man muss mithin

darauf prüfen, und glücklicherweise sind wir jetzt im Besitze der zur gründlichen Ausführung solcher Prüfungen erforderlichen Hülfsmittel. Der dabei einzuschlagende, von mir wiederholt erprobte Gang ist folgender.

1 Liter des verdächtigen Biers verdunstet man in mässiger Wärme bis zur Konsistenz eines dicken Syrups, giesst diesen in einen tarirten, sein zehnfaches Volum fassenden Glascylinder, wiegt das fünffache Gewicht Weingeist von 93 — 95 % hinzu, und lässt unter öfterm Umarbeiten vermittelst eines dicken Glasstabes 24 Stunden lang einwirken. Hierdurch wird fast alles für den vorliegenden Zweck Werthlose (Gummi, Dextrin, Sulphate, Phosphate, Chlorate) zurückgehalten, und ein verhältnissmässig nur sehr kleiner Antheil, worin sich aber alles möglicherweise zu Beanstandende vereinigt befindet, in Lösung gehalten. Nach erfolgter Klärung giesst man die geistige Flüssigkeit ab, unterwirft den teigigen Rückstand noch einmal derselben Behandlung mit neuem Weingeist, vermischt beide Auszüge, filtrirt nöthigenfalls und verjagt daraus den Weingeist in mässiger Wärme.

a) Von dem dabei verbliebenen syrupartigen Verdunstungsrückstande verdünnt man einen kleinen Theil mit der dreifachen Menge Wasser und legt in diese Flüssigkeit einen Streifen weisses Wollenzeug. Nach einer Stunde nimmt man denselben heraus und wäscht ihn wiederholt mit reinem Wasser ab. Sieht er nunmehr wieder ebenso weiss aus wie vor dieser Behandlung (ein etwa verbliebener Strich in's Graue bleibt unbeachtet), so ist dadurch die Abwesenheit der Pikrinsäure erwiesen, denn bei deren Gegenwart hätte die Wolle eine gelbe, nicht wieder wegzuwaschende Farbe angenommen.

b) Der übrige (grössere) Theil des Syrups wird mit dem sechsfachen Gewichte reinen farblosen Benzins (von 80° C. Siedepunkt) eine Zeit lang geschüttelt, dieses abgegossen, die Operation mit neuem Benzin noch einmal wiederholt und beide Benzine, von denen das erste dadurch nur etwas gelblich geworden sein, das zweite aber an seiner Farblosigkeit kaum etwas eingebüsst haben wird, in gelinder Wärme ver-

dunstet. Der dabei hinterbliebene blass gelbliche Firniss kann möglicherweise Brucin, Strychnin, oder Colocynthin enthalten.

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, nimmt man von dem Firnisse 3 Proben, thut dieselben in Porcellanschälchen, betupft die erste mit Salpetersäure von 1,33 bis 1,40 spec. Gew., die zweite mit concentrirter Schwefelsäure, und die dritte, nachdem ein paar Körnchen rothes chromsaures Kali zugesetzt sind, ebenfalls mit conc. Schwefelsäure. Eine durch die Salpetersäure hervorgerufene rothe Farbe deutet sicher auf Brucin, eine dadurch entstandene violette Farbe auf Colchicin, eine durch Schwefelsäure allein hervorgerufene rothe Farbe auf Colocynthin, und eine durch diese Säure und chroms. Kali erzeugte purpurviolette Farbe auf Strychnin.

Ist die eine oder andere dieser Färbungen eingetreten, so besitzt der Firniss auch einen äusserst bittern Geschmack. Sind die Färbungen ausgeblieben, also keiner der genannten fremden Bitterstoffe zugegen, so wird man den Firniss demungeachtet bitter schmeckend finden, diess ist dann aber ein ganz anderes Bitter und erinnert deutlich an das wohlbekannte Hopfenbitter.

c) Den mit Benzin behandelten Syrup befreit man durch gelindes Erwärmen von dem kleinen Reste noch anhängenden Benzins, und schüttelt ihn hierauf ebenso zweimal mit reinem farblosen Amylalkohol (von 132 ° C. Siedepunkt) aus. Die zuerst angewandte Portion Amylalkohol nimmt dadurch eine mehr oder weniger wein- bis goldgelbe Farbe an. Er würde etwa vorhandenes Pikrotoxin oder Aloë aufgenommen und dadurch einen stark bittern Geschmack angenommen haben; ist keiner dieser beiden Bitterstoffe zugegen, so schmeckt der Amylalkohol auch nicht bitter, weil weder das Hopfenbitter noch die übrigen vier Bitterstoffe (Absinthiin, Gentipikrin, Menyanthin und Quassiin) in den Amylalkohol übergehen.

Zur Unterscheidung des Pikrotoxins von der Aloë giesst man einen Theil der zuerst erhaltenen Amylalkohol-Ausschüttelung auf eine Glasplatte und lässt von der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Kommen dabei feine

weisse krystallinische Ausscheidungen zum Vorschein, so ist Pikrotoxin zugegen; im verneinenden Falle hätte man Aloë vor sich, die aber dann auch an dem ihr stets hartnäckig anhaftenden eigenthümlichen safranartigen Geruche erkannt werden kann.

d) Den mit Benzin und mit Amylalkohol behandelten Syrup befreit man von dem kleinen Reste anhängenden Amylalkohols vermittelst Aufsaugens durch Fliesspapier (Verdunsten in der Wärme würde wegen des hohen Siedepunkts des Amylalkohols unpraktisch sein), und schüttelt ihn hierauf mit wasserfreiem Aether aus. Diese nimmt das noch vorhandene Hopfenbitter und das Absinthiin auf; in dem Verdunstungsrückstande lässt sich das letztere leicht an dem es begleitenden Wermutharoma erkennen. Das Absinthiin selbst ist dadurch charakterisirt, dass es mit concentrirter Schwefelsäure eine rothgelbe, schnell in's Indigoblau übergehende Solution giebt.

e) Der mit Aether behandelte Syrup ist noch auf Gentipikrin, Menyanthin und Quassiin zu prüfen. Da er nunmehr frei von Hopfenbitter ist, so deutet ein entschieden bitterer Geschmack desselben bestimmt auf einen jener drei Bitterstoffe.

Zur Unterscheidung derselben löst man den Syrup, nachdem der anhängende Aether verjagt ist, in Wasser, filtrirt nöthigenfalls, setzt zu einem Theile der Lösung stark ammoniakalische Silberlösung und erhitzt. Bleibt alles klar, so ist Quassiin zugegen; entsteht ein Silberspiegel, so rührt diese Erscheinung entweder von Gentipikrin oder von Menyanthin her. Einen andern Theil der Lösung trocknet man in einer Porzellanschale ein und setzt zu einer Probe davon conc. Schwefelsäure; ensteht keine Farbenveränderung, aber beim Erwärmen eine carminrothe Farbe, so ist Gentipikrin, entsteht hingegen gleich eine gelbbraune, nach und nach violettwerdende Farbe, so ist Menyanthin zugegen.

Ueber Hämatoxylin als acidimetrischer Indicator.

Von O. Maschke.

(In der 47. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Breslau theilweise vorgetragen).

Erhitzt man eine verdünnte wässrige Hämatoxylinlösung bei ammoniakfreier Atmosphäre in einer Platinschale zum Kochen, so färbt sich die Flüssigkeit je nach der Dauer des Versuches mehr oder weniger bräunlich oder bräunlichgelb.

Geschieht das Erhitzen in einem Reagenzgläschen, so zeigt sich dagegen in wenigen Sekunden purpurrothe Färbung; bei einiger Vorsicht bemerkt man sogar, dass diese Reaktion schon weit unter dem Siedepunkt beginnt.

Offenbar ist die Zersetzung des Glases durch Einwirkung des erwärmten Wassers Ursache jener Erscheinung, denn bekanntlich färbt sich Hämatoxylin auch schon bei gewöhnlicher Temperatur bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkalien — mögen diese freie, kohlensaure oder kieselsaure sein — und Sauerstoff in ganz gleicher Weise, indem es durch Verlust an Wasserstoff in Hämateïn übergeht.*)

Es folgt aus dem Versuche aber auch eine sehr bedeutende Empfindlichkeit des Hämatoxylins gegen Alkalien, da — selbst bei so schnell angreifbarem Glase, wie das der Reagenzgläschen — doch nur minimale Mengen von Alkali in Lösung gelangt sein können. Zu weiterem Beweise für die grosse Empfindlichkeit wurden 2 CC. einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron, die in 1 Liter $^1/_2$ Mllgrm. enthielt, unter Zusatz von 1 Tropfen kalt gesättigter wässriger Hämatoxylinlösung in einem Platinschälchen im Wasserbade erhitzt. Schon nach wenigen Sekunden trat deutliche Röthung ein, die schnell an Intensität zunahm.

Gegen Säuren ist das Verhalten des H. nicht so auffallend.

---

*) Anmerkung. Concentrirte Aetzlaugen erzeugen blaue Färbung, die beim Verdünnen jedoch in Purpurroth übergeht.

Sehr stark verdünnte Säuren (Oxalsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) werden nur bräunlich, durch Erwärmen bräunlichgelb; Spuren von Salpetriger Säure erzeugen sehr schnell Gelb; Kohlensäure scheint wirkungslos zu sein. Weniger stark verdünnte Säuren werden durch Hämatoxylinlösung rosenroth; durch Erhitzen erhält das Roth eine bräunliche Nüance; bei der Salpetersäure schlägt das Roth schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gelb um.

Neutralisirt man eine verdünnte, mit etwas Hämatoxylinlösung versetzte, Säure unter Anwendung von Wärme, so färbt sich die Flüssigkeit schwach gelblich, und durch einen geringen Ueberschuss von Alkali röthlich bis purpurroth. Enthält das Alkali Kohlensäure, so wird der Neutralisationspunkt, wenn man die Flüssigkeit nicht genügend erhitzt, sehr merklich überschritten, ehe Röthung eintritt.

Neutralisirt man umgekehrt eine verdünnte, mit etwas Hämatoxylin versetzte, alkalische Flüssigkeit, die also hämateïnhaltig ist, so treten die Farben intensiver auf. Die Purpurröthe geht allmählich in Braun und durch einen Ueberschuss von Säure in Bräunlichgelb oder Gelb über. Auch freie Kohlensäure verändert die purpurrothe Farbe in Gelb.

In Lösungen neutraler Kali- oder Natronsalze (kohlensaure natürlich ausgeschlossen) entsteht durch Hämatoxylinlösung bräunlichgelbe oder bräunliche Färbung, die sich in Purpurroth verwandelt, wenn die Flüssigkeit in leicht zersetzbaren Glasgefässen erhitzt wird. Lässt man eine solche Flüssigkeit, oder auch nur ein durch Spuren von Alkali und durch Hämatoxylin purpurfarbig gewordenes heisses Wasser in engen Gefässen *schnell* erkalten, so wird die Farbe nur etwas heller; bei *allmählichem* Abkühlen, namentlich in weiten Gefässen, in denen die Flüssigkeit der Luft eine grosse Oberfläche darbietet, wird dagegen die Farbe sehr bald lichtbräunlich. Von Neuem im Glasgefässe erhitzt, oder auch nur durch einen geringen Zusatz von Alkali zur kalten Flüssigkeit, tritt sofort wieder Purpurröthe ein. Dieses Färben und Entfärben kann so lange fortgesetzt werden, bis alles Hämatoxylin durch Hämateïn hindurch vollständig oxydirt worden.

Das letzte Oxydationsprodukt hat ganz den Charakter einer Säure, da eine Einwirkung des mit ihm verbundenen Alkali auf einen neuen Zusatz von Hämatoxylin vollständig verhindert wird.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich die Verwendbarkeit des Hämatoxylin — mindestens in der Acidimetrie — von selbst. Immer muss jedoch so operirt werden, dass man die alkalische Flüssigkeit zu der mit Hämatoxylin versetzten Säure hinzutröpfelt. Da aber ferner die Kohlensäure verzögernd auf das Erscheinen der rothen Farbe einwirkt, so ist es geboten und selbst bei Aetzlaugen rathsam, die Titration unter Erhitzung des Bechergläschens vorzunehmen. Ein besonderer Vorzug des Hämatoxylins als Indicator liegt aber darin, dass man nicht flüchtige Säuren direkt mit doppelt kohlensauren Alkalien titriren kann.

Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen verwandte ich doppelt kohlens. Natron in $^1/_2$ Normallösung. Von Hämatoxylin wurde eine kalt gesättigte wässrige Lösung hergestellt, die mit Benzol überschichtet und vor Licht geschützt, sich sehr gut aufbewahren lässt; färbt sie sich mit der Zeit dunkelgelb, so wird ihre Brauchbarkeit doch keineswegs beeinträchtigt; die nöthigen Tropfen werden mittelst eines Glasröhrchens herausgenommen.

Zur schnelleren und leichteren Entweichung der Kohlensäure setzte ich stets eine kleine Menge reinen geglühten Quarzpulvers der zu untersuchenden Säure hinzu.

Man verdünnt nun die Säure in einem gewöhnlichen, jedoch hohen Bechergläschen mit soviel Wasser, dass die entstehende Flüssigkeitsschicht bedeutend genug ist, um die später auftretende Farbe beurtheilen zu können, fügt 1 Tropfen Hämatoxylinlösung hinzu nebst etwas Quarzpulver, erwärmt stark und giebt unter öfterem Umschwenken des Glases die Natronlösung hinzu. Fängt die gelbliche Farbe an in's Bräunliche überzugehen, so erzeugt jeder Tropfen Natron, wie das weissliche Quarzpulver leicht erkennen lässt, einen röthlichen Fleck, der aber beim Umschütteln verschwindet.

Man spritzt jetzt die Glaswandungen sorgsam ab, setzt noch einen, nöthigenfalls zwei Tropfen Hämatoxylinlösung hinzu, erhitzt nahe zum Kochen, und erhält diese Temperatur bis zur Beendigung des Versuches. Nun muss unter öfterem Pausiren und Umschwenken des Glases die Natronflüssigkeit so lange vorsichtig hinzugefügt werden, bis sich schwachröthliche Färbung zeigt. Sehr wenige Tropfen genügen dann zur Entwickelung eines deutlich purpurrothen Farbentons, und dieser leicht zutreffende Punkt bildet das Ende der Operation.

Das Titriren bis zur purpurrothen Nüance ist eigentlich ein Ueberschreiten der Grenze, also ein Fehler; es ist aber bei der ziemlichen Dauer des Erhitzens die Glaszersetzung in Rechnung zu bringen, die auch bei den Bechergläschen, wenngleich viel weniger schnell, als bei den Reagenzgläschen, eintritt.

Wie übereinstimmend übrigens die Versuche ausfallen, wenn man wie oben verfährt, mögen folgende drei Bestimmungen zeigen:

1) 0,6478 g. reiner Oxalsäure gebrauchten von einer nicht korrigirten $^1/_2$ Normallösung des doppelt kohlens. Natrons 20,35 CC. statt 20,57 CC.
2) 0,7366 g. gebrauchten 23,14 CC. statt 23,38 CC.
3) 0,7188 g. gebrauchten 22,6 CC. statt 22,82 CC.

Nach der Gleichung $20{,}35\,X = 20{,}57$ beträgt der Faktor X
für Nr. 1 1,01081

Zu ähnlicher Weise für Nr. 2 berechnet 1,01037
„ „ „ „ Nr. 3 „ 1,00973

Die Differenz des grössten und kleinsten Faktors
Nr. 1 u. 3 ist also nur 0,00108.

Es ist belehrend, hiermit die Resultate einiger anderer Bestimmungen zu vergleichen, bei denen auf die Entfernung der freien Kohlensäure nicht dieselbe Rücksicht, im Uebrigen aber dieselbe Oxalsäure, Natronlösung und Bürette verwendet worden war:

	Gebraucht. Oxalsäure.	Gebraucht. Dopp. kohls. Natr.	Berechnet. Dopp. kohl. Natr.	Faktor.
1)	0,7871 g.	24,95 CC.	24,98 CC.	1,00120
2)	0,5149 „	16,30 „	16,35 „	1,00307
3)	0,6669 „	21,05 „	21,17 „	1,00570
4)	0,6205 „	19,55 „	19,70 „	1,00767.

Man sieht offenbar, wie hier der Fehler der nicht korrigirten, etwas zu starken Natronlösung durch den im entgegengesetzten Sinn wirkenden, von der Kohlensäure herrührenden Fehler mehr oder weniger kompensirt ist. —

Breslau, im October 1874.

Erfahrungen beim Einkauf von Chininpräparaten.

Von F. Schrage, Apotheker in Pewsum.

In den norddeutschen Marschdistricten wird nicht nur schwefelsaures Chinin in grossen Mengen consumirt, sondern in diesen Gegenden ist auch gewissermassen ein Versuchsstationsgebiet, um die verschiedenartigsten Chinin-, Cinchonin- und Chinindinsalze im Gebrauche zu sehen. Es kann nicht Wunder nehmen, dass bei so lebhaftem Gebrauche so verschiedenartiger Präparate der Chinaalkaloïde Irrthümer und Verwechselungen nicht selten vorkommen.

Es fand sich z. B. in neuerer Zeit ein als Chinidinum sulfuricum aus einer achtbaren Handlung bezogenes Präparat, welches nichts anderes als Cinchoninum hydrochloricum war.

Erfahrungen dieser Art führten dazu, nach verschiedenen Seiten hin Versuche über practische Erkennungsmethoden für die nebeneinander vorkommenden Chinaalkaloïde zu machen.

Die von der Pharmacopoea germanica recipirte Kerner'sche Methode, so schön sie ist, ist zeitweise unbrauchbar.

Wer kann z. B. in heissen Sommertagen für das Präparat, die Reagentien und die Utensilien die unbedingt erforderliche constante Temperatur von 15 Grad C. schaffen?

Für die Apothekenrevisionen ist das vollends nur selten möglich. In solchen Fällen empfiehlt es sich, kleine homöo-

patische Gläschen mit nicht zu enger Oeffnung und gut schliessendem Kork zur Hand zu haben und zwar durch einen Feilstrich so gezeichnet, dass, wenn 0,1 Chinin und 4 Tropfen Liquor ammonii caustici hineingeschüttet sind, alsdann hinzugegossene 0,8 Aether das Gläschen genau bis zu diesem Strich füllen.

Die Unsicherheit der Aethertröpfelung aus verschiedenen Gefässen und bei verschiedenen Temperaturen dürfte diese Methode für Revisionen und für den Hausgebrauch empfehlen.

Neben dieser Methode empfehle ich als subsidiär nützlich die Prüfungsmethode, welche auf Beobachtung der mikroskopischen Erscheinungen beim Zusammenbringen von Chinasalzen mit Schwefelcyankalium beruht.*)

Bei grösseren Einkäufen von Chininum sulfuricum ist der Wassergehalt ein Geldmoment von nicht unwesentlicher Bedeutung, und man wird wohlthun, die Bestimmung des Wasserverlustes im Dampfbade nicht zu unterlassen.

In den letzten 5 Jahren fand ich folgende verschiedene Wassergehalte:

1870	15,54	Procent.
	13,08	„
1871	10,0	„
	15,0	„
1872	14,8	„
1873	12,2	„
1874	15,1	„
	15,3	„
	10,43	„
	14,3	„

Nach diesen Erfahrungen kann es kaum als berechtigt erscheinen, dass die Pharmacopoea germanica eine Bestimmung über den Wassergehalt des schwefelsauren Chinins nicht enthält.

*) s. Bd. 5. S. 504.

Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in borsauren Alkalien.

Von C. G. Wittstein.

In dem als analytische Probe gegebenen Stassfurter Boracit — $2(3\,MgO + 4\,BO^3) + MgCl$ — entging einem Praktikanten die Magnesia desshalb, weil er vermittelst des zuerst angewandten Reagens, nämlich des kohlensauren Kali, keine Trübung erhalten hatte.

Da der Boracit in Salzsäure gelöst worden war, und erfahrungsgemäss sehr saure Magnesia-Solutionen beim Uebersättigen mit kohlensaurem Kali häufig, wegen Bildung von doppelt-kohlensaurer Magnesia, in der Kälte klar bleiben und erst beim nachträglichen Erhitzen, indem dadurch das entstandene Bicarbonat wieder zerstört wird, trübe werden, — so empfahl ich, die übersättigte Lösung ins Kochen zu bringen. Es erfolgte nun allerdings die erwartete Trübung, allein sie hielt sich nicht, sondern war nach vollständigem Erkalten der Flüssigkeit wieder gänzlich verschwunden. Auch konnte dieses Phänomen beliebig oft mit ein und derselben Flüssigkeit reproducirt werden, indem stets beim Erhitzen Trübung eintrat, und diese beim Erkalten wieder verschwand.

Meine Vermuthung, dass die Borsäure oder vielmehr das entstandene borsaure Alkali die Ursache davon sein möchte, bestättigte sich, denn ein in Bittersalzlösung durch kohlensaures Kali erzeugter Niederschlag löste sich auf Zusatz einer kalt gesättigten Boraxlösung allmählig auf. Ferner wurde diese Probe in der Hitze trübe, und in der Kälte wieder klar.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die kohlensaure Magnesia von borsauren Alkalien in der Kälte gelöst wird, sich aus dieser Lösung in der Hitze wieder abscheidet, und in der Kälte abermals verschwindet.

Da dieser Reaction, so viel ich weiss, bisher nirgends Erwähnung geschehen ist, so bringe ich sie hier zur öffentlichen Kenntniss. Sie weiter zu verfolgen, liegt nicht in meiner Absicht.

Reichardtit, neues Mineral von Stassfurt.

Von G. Krause in Leopoldshall — Stassfurt.

Im 5. Hefte des V. Bandes des Archives der Pharmacie (1874) machte ich einige Mittheilungen über ein neues Mineral, welches in dem Bergwerke zu Preuss. Stassfurt gefunden und das nach meinen Untersuchungen als eine Art Bittersalz zu betrachten sei. Ich bin jetzt in der Lage, darüber sowohl Näheres als auch einige irrthümliche Ansichten berichten zu können.

Wie ich schon erwähnt habe, befindet sich die Schicht des Minerals in dem oberen Lager der Carnallite und fällt gleich den übrigen darunter liegenden Salzen in einem Winkel von 30 — 34 ° nach Nord-West ein. Man baute die Kalisalze bis zu jener Ader ab und entdeckte in dieser zufälligerweise ein neues noch nicht angetroffenes Gestein. Die Mächtigkeit desselben ist gering, 2 — 3 Cm. und zeigt sich nur an wenigen Stellen, so viel ich wenigstens die bloss gelegte Fläche habe untersuchen können, völlig rein. Vielfach sind Kainit — Einlagerungen von 5 — 10 mm. Stärke und 2 oder mehr cm. Länge vorhanden, welche sich namentlich beim Verwittern des Minerals durch ihre scharfen Abgrenzungen deutlich bemerkbar machen. Die Verwitterung tritt selbst im Schachte schon theilweise ein, wobei ich aber bemerke, dass gerade an dem Orte des Vorkommens, einer abgebauten und verlassenen Strecke der ersten Wettersohle, die Ventilation mangelhaft oder gar nicht vorhanden und die Grubenluft drückend schwül ist.

Das Mineral ist derb, durchscheinend bis durchsichtig krystallinisch, von theils körniger theils blättriger Structur und muschligem Bruch. Die Analysen, welche diesmal mit ganz reinen Stücken vorgenommen wurden, ergeben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	Oder;
Mg	9,79	9,77	9,80	9,88	9,756	48,78 $MgSO^4$
SO^4	39,08	39,31	39,35	39,27	39,024	51,22 H^2O
H^2O	51,20	51,20	51,10	51,20	51,220	

Auch in Leopoldshall ist das Mineral gefunden, und Analyse II ist mit einem Stücke von diesem Orte ausgeführt worden.

Die Bestimmungen des specifischen Gewichtes führten zu diesen Zahlen:

in Alkohol = 1,61
in Benzin = 1,68
in Aether = 1,71.

Spec. Gew. des gewöhnlichen Bittersalzes = 1,751.

Unzweifelhaft scheint das Mineral ein primäres Product zu sein, welches sich als letztes Gebilde aus der Mutterlauge ausschied.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass dieses Vorkommen des Bittersalzes in dichtem Zustande ein völlig neues Mineral darstellt. Man kannte das Bittersalz in der Natur bisher nur als Efflorescenz, in welcher Weise es in verschiedenen Bergwerken, wie in den Kohlengruben bei Offenburg, den Quecksilberwerken von Idria und anderen Orten als sogenanntes Haarsalz vorkommt. Ich nehme mir daher die Freiheit, das neue Mineral mit dem Namen Reichardtit zu belegen, um den Namen des Mannes zu ehren, welcher sich so grosse Verdienste um wissenschaftliche Erforschung der Salzwerke zu Stassfurt und Leopoldshall erworben hat, welcher, mit den verschiedensten Widerwärtigkeiten kämpfend, dennoch die gestellte Aufgabe in der Weise gelöst, dass die Geschichte der Stassfurter Industrie und der Vertreter dieses Zweiges mit dem Namen Reichardt stets verbunden bleiben wird.

Nachschrift von E. Reichardt.

Herr G. Krause, Chemiker in Leopoldshall bei Stassfurt, sendete vor einiger Zeit mehrere Stufen eines neuen Vorkommens von Stassfurt ein mit den Bemerkungen, wie sie Bd. 5. S. 423 im vorigen Jahrgange dieser Zeitschrift veröffentlicht sind. Die von mir sodann ausgeführten Prüfungen bestätigten vollkommen die Angaben des Herrn Krause, dass das Mineral im reinen Vorkommen genau die Zusam-

mensetzung des Bittersalzes hat, also $MgSO^4 + 7H^2O$ ist. Spec. Gew. — 1,6 — 1,7. Härte = 2 — 3. Glasglanz, leicht spaltbar, durchscheinend bis durchsichtig in derben Massen, in denen bis jetzt noch keine Krystalle beobachtet wurden.

Das mineralogische Vorkommen des Bittersalzes ist allerdings bis jetzt dasjenige in feinen, haarförmigen Krystallen und hat mit dieser Varietät nichts übereinstimmendes, als die Zusammensetzung. Wenn Herr Krause der üblichen Sitte einer neuen Benennung eines neuen Vorkommens folgt und hiermit meinen Namen in Verbindung bringt, so kann ich dies nur als eine freundlich gemeinte Ehrbezeugung annehmen, wenn nicht schon anders über den Stoff verfügt ist.

Jedenfalls bestätige ich vollständig die in vorstehender kleinen Abhandlung gemachten Angaben über die Eigenschaften des Minerals.

Das amorphe Alkaloïd in den Chinarinden.

Von Dr. J. E. de Vrij.
(Eingesandt von Wittstein.)

Jeder Chemiker, der Chinarinde untersucht hat, wird mir beipflichten, dass ein kleinerer oder grösserer Antheil der daraus erhaltenen Alkaloïde nicht nur amorph ist, sondern dass auch dessen Verbindungen mit Säuren nicht krystallisirbar sind. Während die Chinologen hinsichtlich der Existenz dieser amorphen Substanz übereinstimmen, weichen sie wegen deren Natur weit von einander ab. Dr. O. Hesse z. B., dessen Ansicht in diesem Punkte sehr beachtenswerth erscheint, erklärt in seiner ausgezeichneten Abhandlung „Studien über die Alkaloïde der Chinarinden", jene amorphe Substanz sei entweder Cinchonicin oder Chinicin. Howard bemerkt darüber in seinem Aufsatze „Chinicin und Cinchonicin und deren Salze" folgendes: „Jetzt entsteht die Frage — Ist das aus Chinarinde erhaltene unkrystallisirbare Alkaloïd Chinicin, oder ist es ein

anderes, wirklich unkrystallisirbares Alkaloïd? Bis jetzt gelang es trotz der sorgfältigsten Reinigung nicht, damit krystallisirbare Salze, wie sie beschrieben worden sind, zu erhalten. Wenn Chinicin zugegen, so wird es, wie auch beobachtet ist, herauskrystallisiren, aber alles Chinoïdin zeigt, wenn noch so sorgfältig gereinigt, selbst bei monatelangem Stehen keine Neigung zum Krystallisiren. Es ist sehr unwahrscheinlich, obgleich natürlich möglich, dass das von irgend einer Unreinheit herrührt, welche das Krystallisiren verhindert, denn wir finden, dass die aus dem krystallisirbaren Alkaloïde bereiteten Salze mit verhältnissmässiger Leichtigkeit gänzl. krystallisiren, selbst wenn die Hitze dabei mehr als erforderlich erhöhet war und hingereicht hätte, einen Theil zu zersetzen, und dennoch wurde kein amorpher Körper wahrgenommen."

Ich selbst habe mich bereits vor 20 Jahren, als Pasteur sein Chinicin und Cinchonicin beschrieb, überzeugt, dass die aus den Chinarinden erhaltene amorphe alkaloïdische Substanz nicht identisch ist mit jenen Producten der Modification des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins, welche Pasteur Chinicin und Cinchonicin genannt hat, obgleich ich nicht im Stande war, meine Meinung hinreichend zu beweisen. Nach der Publication von Howard's Arbeit indessen wurde ich in meiner Meinung noch mehr bestärkt, denn obwohl es mir gelang, die amorphe Substanz möglichst farblos zu erhalten, war ich doch nicht im Stande, daraus etwas Krystallinisches zu gewinnen, während das oxalsaure, unterschwefligsaure und doppelt-weinsteinsaure Chinicin oder Cinchonicin leicht krystallisirt erhalten werden können. Ich betrachtete daher die amorphe Substanz als ein Alkaloïd oder ein Gemisch von Alkaloïden sui generis, welche noch weitere Untersuchung erfordern. Meine darüber angestellten Forschungen sind zwar noch unvollständig und können daher auch noch nicht publicirt werden; aber jüngst habe ich eine Thatsache beobachtet, welche mir die Nichtidentität der amorphen Substanz mit dem Chinicin oder Cinchonicin unzweifelhaft zu beweisen scheint. Ich verdanke diese Thatsache der kürzlich von Dr. O. Hesse publicirten Abhandlung „Ueber

die Einwirkung des Chloroforms auf die Sulphate des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins.“ Erstaunt über die grosse Löslichkeit des schwefelsauren Chinidins in diesem Menstruum, welche Hesse beobachtet hatte, versuchte ich das Verhalten des oxalsauren Chinicins und Cinchonicins, welche mir Howard überlassen, und das von mir aus einem, aus indischer rother Rinde erhaltenen amorphen, in Aether löslichen Alkaloïde gewonnenen Oxalats gegen Chloroform. Diese Präparate waren vorher im Wasserbade getrocknet worden. Das Chloroform wirkte auf sie sehr verschieden.

Das oxalsaure Chinicin löste sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, aber bei 61°C. reichlich. Die heiss bereitete Lösung setzte in der Kälte den grössten Theil des Salzes wieder krystallinisch ab. Es wäre interessant zu prüfen, ob diese Krystalle, wie ich vermuthe, Chloroform chemisch gebunden enthalten.

Das oxalsaure Cinchonicin löste sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht. Als man auf die Oberfläche der Solution einige Tropfen Wasser fallen liess, erstarrte dieselbe binnen wenigen Minuten zu einer festen Masse.

Das Oxalat des amorphen Alkaloïds löste sich bei gewöhnlicher Temperatur in grösster Menge. Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser blieb die Lösung dünn und klar, aber das Wasser entzog ihr einen Theil des Salzes.

Die drei getrockneten Oxalate verhielten sich auch an der Luft verschieden. Das des Chinicins und des Cinchonicins blieben unverändert, während das dritte feucht wurde. Diese hygroskopische Eigenschaft gehört allen Verbindungen des amorphen Alkaloïdes an, welche ich bis jetzt geprüft habe, nemlich dem Sulphat, Hydrochlorat, Oxalat und Sulphocyanat. Sie lösen sich, mit Ausnahme des letztgenannten, in jedem Verhältniss in Wasser, und bei möglichster Reinheit behalten diese concentrirten, auf geröthetes Lackmuspapier alkalisch reagirenden Lösungen ihre Klarheit selbst dann noch, wenn man sie mit viel Wasser verdünnt.*)

*) Wenn eine concentrirte wässerige Lösung des Sulphates oder einer andern Verbindung des gewöhnlichen käuflichen Chinins, welche schwach

Diese Thatsachen bekräftigten meine alte Ansicht, und ich bin daher noch immer der Meinung, dass der Entdecker des Morphins (Sertürner) Recht hatte, als er vor einem halben Jahrhundert unter dem Namen Chinioïdin ein amorphes Alkaloïd sui generis beschrieb, welches er in der China Calisaya entdeckt hatte. Wenn diese und andere Chinarinden ein amorphes Alkaloïd enthalten, dessen Verbindungen mit Säuren gleichfalls amorph sind, so ist klar, dass dasselbe sich in den Mutterlaugen von der Fabrication des Chinins anhäufen muss, dass folglich das aus diesen Mutterlaugen durch ein Alkali niedergeschlagene Chinoïdin Sertürner's amorphes Alkaloïd, verunreinigt durch andere, noch unbekannte Materien, enthalten muss. Ich habe einigen Grund zu vermuthen, dass das fragliche amorphe Alkaloïd leicht zersetzt wird, dass mithin möglicherweise die Substanzen, welche es in dem käuflichen Chinoïdin begleiten, z. Th. Producte dieser Zersetzung sind. (*Pharm. Journ. and Transact., Jan. 1874, XLIII, 589.*).

Methoden zur Erzeugung des schwarzen Phosphors.

Von E. Ritter, Professor in Nancy.
(Eingesandt von Wittstein.)

Thénard, welcher zuerst den schwarzen Phosphor beobachtete, hatte angegeben, dass gewisse im Handel vorkommende Sorten Phosphor nicht schwarz würden, wenn man sie nach mehrmaligem Umdestilliren und nachdem sie auf 70° C. erhitzt seien, unter Wasser brächte. Diese Angabe ist von vielen Seiten in Zweifel gezogen worden; den Schlüssel dazu geben die nachfolgenden Thatsachen.

Nach dem Thénard'schen Verfahren erhält man stets schwarzen Phosphor, wenn der angewandte Phosphor arse-

---

alkalisch reagirt, mit viel Wasser vermischt wird, so scheidet sich eine dunkelfarbige harzige Materie aus.

nikalisch ist. Der während der letzten zehn Jahre in Strassburg verkaufte Phosphor war frei von Arsen; es gelang mir nicht, ihn in schwarzen Phosphor zu verwandeln, während solcher früher von selbst entstand. Bei der Bereitung der phosphatischen Säure schmilzt nemlich der Phosphor oft, fällt in die im unteren Gefässe bereits reichlich vorhandene Säure, und wird dann, wenn arsenhaltig, schwarz, wenn aber rein, bräunlich roth.

Es hält nicht schwer, dem Phosphor die Fähigkeit, durch rasches Abkühlen (trempe) schwarz zu werden, zu ertheilen; man braucht ihn nur einige Zeit in einer Lösung von arseniger Säure, Arsensäure oder arsenikalischer phosphatischer Säure liegen zu lassen. Ein Zusatz von Salzsäure wirkt beschleunigend, und gewöhnlich reichen 24 Stunden hin. Destillation des Phosphors mit Arsen führte nicht zum Ziele.

Der schwarze Phosphor erscheint in dünnen Schichten durchsichtig und sieht aus wie Glas, welches mit einem etwas dichten Trauerflor bedeckt ist. Er schmilzt in der Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei langsamem Erkalten zu Phosphor vom gewöhnlichen Ansehn erstarrt. Bei langsamer Oxydation an feuchter Luft geht er in arsenikhaltige phosphatische Säure über, in welcher schwarze Partikelchen umherschwimmen; letztere halten selbst nach sorgfältigem Auswaschen immer noch ein wenig Phosphor zurück, aber Analysen von Producten verschiedener Operationen gaben mir keine brauchbaren Resultate. Anders war es mit derjenigen schwarzen Verbindung, welche ich durch Behandlung (des schwarzen Phosphors) mit Schwefelkohlenstoff und Trocknung bei Luftabschluss erhalten hatte. Die Analyse derselben geschah durch Oxydation mit Salpetersäure, Reduction mit schwefliger Säure, Fällen des Arsens mit Schwefelwasserstoff, Umwandlung des Schwefelarsens in Arsensäure und Ueberführung letzterer in arsensaure Ammoniak-Magnesia. Die nach der Präcipitation durch Schwefelwasserstoff verbliebene Flüssigkeit diente zur Bestimmung der Phosphorsäure.

	Gefunden.			Berechnet.
	1.	2.	3.	
Phosphor	18,35	—	19,21	18,04
Arsen	79,13	78,40	78,31	81,96.

Diese Zahlen entsprechen nahezu der Formel As^2P.

Die so erhaltene reine schwarze Verbindung ist glänzend schwarz, wird aber an der Luft bald braun, und Wasser, worin sie liegt, wird durch Schwefelwasserstoff bald gelb. Eine Probe von Nr. 1, welche 3 Monate lang im Wasser gelegen hatte, enthielt nunmehr 74 Proc. Arsen.

Es bedarf nur einer sehr geringen Menge Arsen, um dem Phosphor die Eigenschaft zu ertheilen, schwarz zu werden, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht, die sich auf 100 beziehen.

Käuflicher Phosphor	0,83	0,53 Phosphor, in eine angesäuerte Lösung der arsenigen Säure getaucht.
„ „	0,52	0,48 Phosphor in arsenikalischer Phosphorsäure.
„ „	0,26	0,43 Phosphor in Arsensäure.
„ „	—	0,18 Phosphor in arseniger Säure.

Der Schwefelkohlenstoff, welcher den schwarzen Phosphor des schwarzen Niederschlags, der sich nach einiger Zeit bildet, aufgelöst hat, liefert durch Verdunsten in einem Kohlensäurestrome Phosphor von schwach milchweissem Ansehn, der durch rasches Abkühlen nicht schwarz wird.

Dasselbe Factum lässt sich auf noch bequemere Weise zeigen. Man schmilzt nemlich Phosphor in einer Röhre, deren unteres Viertel verengert ist, hält ihn 8 bis 10 Stunden lang bei 50° flüssig und lässt ihn dann sehr langsam erkalten. Wenn man am folgenden Tage den verengerten Theil der Röhre zerbricht und das darin befindlich gewesene Phosphorstängelchen unter Wasser bringt, so wird das obere Drittel desselben schwarz, nicht aber das untere Drittel.

Die Bildung des schwarzen Phosphors beruhet also nach allem Mitgetheilten auf der Gegenwart einer Verunreinigung, und

wir haben es hier keineswegs mit einer besondern allotropischen Modification des Phosphors zu thun. Der verunreinigende d. i. schwärzende Körper ist das Arsen. Wahrscheinlich besitzen auch noch andere Metalle dieselbe Eigenschaft; wenigstens hat Blondlot dies vom Quecksilber nachgewiesen, und ich selbst bekam ein ähnliches Resultat mit Phosphor, der eine Zeit lang in Kupferchlorürlösung gelegen hatte. (*Aus dem Bulletin de la Société chimique de Paris, 20. Febr. 1874, t. XXI, p. 151.*).

Ueber eine neue allotropische Modification des Phosphors.

Von Prof. Edwin J. Hourton.
(Eingesandt von Wittstein.)

Gemeinsam mit Prof. Elihu Thompson habe ich eine ausgedehnte Reihe von Versuchen angestellt, welche zur Entdeckung einer neuen allotropischen Modification des Phosphors führten.

Man weiss schon lange, dass, wenn Phosphor mit starker Kalilauge gekocht und dann langsamem Erkalten überlassen wird, derselbe kurze Zeit seinen flüssigen Zustand beibehält, aber beim Schütteln oder beim Berühren mit einem spitzen Körper sofort wieder zu einer festen Masse gesteht.

Wir glauben, dass in den bis jetzt beobachteten Fällen die Eigenschaft flüssig zu bleiben, von dem Gehalte des gewöhnlichen Phosphor an einer allotropischen Modification herrührt, welche die Fähigkeit besitzt, auf unbegrenzte Zeit hin flüssig zu bleiben. Diese Modification würde daher, wenn sie ganz rein erhalten wäre, wahrscheinlich Eigenschaften besitzen, welche von denen der gewöhnlichen Varietät entschieden abwichen. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche lieferten folgende Resultate.

Reiner Phosphor wurde wiederholt mit starker Kalilauge gekocht, und das dabei verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit

ersetzt. Durch vorsichtiges Rühren verhütete man das Aufsteigen des Phosphors auf die Oberfläche durch die entwickelten Gasblasen. Als die Operation fünf bis zehn Minuten gedauert hatte, goss man die Lauge ab und wusch den Phosphor durch einen darauf geleiteten Strom Wasser, wodurch man sowohl das Hypophosphit, als auch den flüssigen und gasigen Phosphorwasserstoff entfernte. Es hinterblieb nun die neue flüssige Modification des Phosphors mit nachstehenden Eigenschaften.

1) Sie behielt selbst in weit unter dem Schmelzpunkte des gewöhnlichen Phosphors liegenden Temperaturen die flüssige Form für unbegrenzte Zeitdauer. Wenigstens hat sich eine bis jetzt vier Monate alte Probe noch nicht verändert. Diese Probe, etwa $^1/_8$ Unze an Gewicht, liegt unter Wasser in einer Reagirröhre, welche keiner Erschütterung ausgesetzt ist. Wahrscheinlich würde sie bei unmittelbarer Berührung sofort erstarren. Die Temperatur des Lokales, worin die Röhre sich befindet, sank öfter bis auf + 4,5° C. herab.

Als man eine andere, in einer Reagirröhre befindliche und mit Wasser bedeckte Probe künstlich, durch rasches Verdunsten von Aether, abkühlte, erstarrte sie bei etwa + 3,3°. Unter günstigeren Umständen und bei grösseren Quantitäten würde bis zum Erstarren die Temperatur noch tiefer herabgehen müssen.

2) Eine andere Eigenschaft, durch welche der flüssige Phosphor sich von dem gewöhnlichen unterscheidet, ist seine Nichtoxydirbarkeit an der Luft.

3) Der flüssige Phosphor leuchtet nicht im Dunkeln — eine Folge der eben erwähnten Eigenschaft, und dieses ungewöhnliche Verhalten deutet entschieden auf eine allotropische Modification.

Aus dem Festwerden der flüssigen Varietät gehen augenscheinlich zwei Modificationen festen Phosphors hervor, von denen die eine zähe und wachsartig, wie der gewöhnliche Phosphor, die andern zerreiblich und krystallinisch ist. Die besten flüssigen Proben gaben beim Festwerden stets die

zweite, die mittelmässigen die erste Modification. Wir betrachten daher denjenigen flüssigen Phosphor, aus welchem die zweite Modification entsteht, als den ächten.

Versuche um zu erfahren, ob beim Erstarren eine Veränderung des Raumes stattfindet, fielen verneinend aus.

Um ferner zu erfahren, ob der flüssige Phosphor diesen Zustand einem Gehalte an Wasserstoff verdankt, leiteten wir Wasserstoff über gewöhnlichen zum Schmelzen gebrachten Phosphor, und erhielten allerdings ein flüssig bleibendes Product, aber von ganz andern Eigenschaften. Dasselbe war sehr dünnflüssig, bernsteingelb und erstarrte wachsähnlich. Das bei diesem Hinüberleiten wieder ausströmende Gas war farblos und entzündete sich von selbst an der Luft; die Hitze dieser Flamme war aber so schwach, dass dadurch das mitfolgende Wasserstoffgas nicht in Brand gerieth.

Durch längeres Kochen in gesättigter Chlorzinklösung gelang es uns nicht, flüssig bleibenden Phosphor darzustellen; mithin kann die Hitze allein nicht die Ursache seiner Bildung sein.

Noch wollen wir bemerken, dass die aus dem flüssigen Phosphor entstandene bröckliche krystallinische Modification sich an der Luft so rasch oxydirt, dass in Folge der dadurch erzeugten Wärme Verflüssigung stattfindet. Dieses Liquidum stimmt aber mit dem gewöhnlichen geschmolzenen Phosphor überein und entzündet sich rasch an der Luft. (*Aus dem Journ. Franklin Instit. Febr. 1874 durch das American Journ. of Pharm., March 1874, p. 112.*).

Die Chemie des Himmels.

Von J. Janssen.
(Eingesandt von Wittstein.)

Die Astronomie durchläuft gegenwärtig eine höchst interessante, aber auch ganz eigenthümliche Epoche. Bis jetzt war diese Wissenschaft ausschliesslich eine beobachtende und

berechnende, namentlich berechnende, und die Beobachtung diente nur dazu, die erforderlichen Grundlagen zu liefern. Es gab sogar eine Zeit, wo der Name Astronom und Mathematiker fast als Synonyme galten.

Ohne Zweifel hatten die Erfindung der Ferngläser und die Fortschritte der Physik eine Beobachtungsweise geschaffen, welche sich selbst genügte und nicht dazu bestimmt war, Elemente der Berechnung zu verschaffen. Es existirte mit einem Worte eine physische Astronomie; aber diese war nur ein bescheidener, sehr untergeordneter Zweig, und man erkannte an, dass die wichtigen Fragen der Astronomie es selbst waren, welche die Mithülfe der mathematischen Analyse erforderten.

Aber siehe da, seit wenigen Jahren ist eine neuere Wissenschaft, die Chemie, deren Gegenstände der Astronomie so fremd schienen, in deren Gebiet eingedrungen und, was noch mehr in Erstaunen setzt, rechtfertigt durch glänzende Resultate die Kühnheit ihrer Ansprüche.

In der That ist aus dem Laboratorium zweier berühmter Männer, Bunsen und Kirchhoff, die Methode hervorgegangen, welche uns hier beschäftigen soll, übrigens aber durch frühere Arbeiten schon lange vorbereitet war, bis sie endlich ganz gewaffnet und ausgerüstet für ihre in Erstaunen setzenden Anwendungen auftrat.

Ich werde hier zuerst das Wesen dieser wissenschaftlichen Umwälzung aus einander zu setzen suchen, und dann daran eine Aufzählung der wichtigsten daraus hervorgegangenen Ergebnisse knüpfen.

Bei der neuen Methode, welche den Namen Spectral-Analyse führt, beschränkt sich die Astronomie nicht mehr darauf, das Licht eines Gestirns aufzufangen, um die Lage dieses Gestirns festzustellen oder die Eigenthümlichkeiten seiner Struktur zu ermitteln. Sie geht vielmehr weiter: sie zersetzt dieses Licht in seine Bestandtheile, und diese Analyse liefert ihr, nachdem die Ergebnisse richtig gedeutet sind, über das Gestirn die wichtigsten und unerwartetsten Aufschlüsse.

Das Licht ist ein so feines Agens, dass, wenn wir z. B. ein noch so dünnes Bündel Sonnenstrahlen betrachten, dieses

dennoch aus einer Unzahl besonderer Strahlen besteht, die dem Hauptbündel ganz ähnlich sind; aber noch mehr, jeder dieser Strahlen kann sich durch Hülfe eines Prisma oder eines Netzes noch in eine fast unendliche Anzahl von mehr elementaren Strahlen spalten, welche durch ihre Eigenschaften unter einander differiren. Die einen nemlich charakterisiren sich besonders durch ihr Erwärmungs-Vermögen; die andern afficiren mehr die photographischen Substanzen; endlich wiederum andere, für das Auge sehr empfindliche, machen einen besondern farbigen Eindruck. Diese elementaren Strahlen sind es, welche die Spektral-Analyse in Betracht zieht, weil eben sie aus den letzten materiellen Elementen der leuchtenden Körper hervorgehen und deren Merkmale treu wiedergeben. Diese Elemente des Lichtes besitzen selbst eine so innige Beziehung zu den materiellen Elementen, welche sie erzeugt haben, und bewahren ihre ursprüngliche Herkunft so treu, dass die Analyse dieser Strahlen nichts anders ist, als die Analyse des Körpers selbst. Die Analyse des Körpers selbst erfordert, dass man ihn unter Händen hat, während die Analyse durch das Licht so zu sagen mitten durch den Himmelsraum hindurch ausgeführt werden kann.

Die erste astronomische Anwendung dieser wunderbaren Methode machte man an der Sonne; sie gehört Kirchhoff an. Man entdeckte, dass unsere grosse Lichtquelle die meisten unserer gewöhnlichen Metalle, namentlich das Eisen enthält. Weder Gold, noch Silber, noch Platin wurde wahrgenommen; allein man darf nicht vergessen, dass diese Analyse, welche sich bis jetzt nur auf die äussere gasige Hülle erstreckt hat, noch kein Urtheil hinsichtlich des Körpers des Gestirns selbst gestattet. Der Schluss ist daher gerechtfertigt, dass die Sonne und die Erde aus ähnlichen Materien bestehen; der kosmische Ursprung unsres Erdball ist damit entschieden, er stammt von der Sonne her. Demnach empfangen wir von der Sonne nicht bloss Licht und Wärme, sondern wir verdanken ihr auch die Materie, woraus die Erde besteht.

Nachdem dieses schöne Resultat erzielt war, ergab sich von selbst die Frage, ob diese Gleichheit der materiellen Zu-

sammensetzung auf unser Sonnensystem beschränkt sei, oder sich noch auf die entfernteren Sonnen bis auf diejenigen Gestirne erstrecke, welche Systeme von Körpern bilden, die von dem unserigen so verschieden sind.

Einem so grossartigen Probleme gegenüber würde die alte Astronomie vollständig machtlos geblieben sein; nur die Spectral-Analyse vermochte die Frage in ihren Bereich zu ziehen, und sie that es mit vollständigem Erfolge. Die Engländer Miller und Huggins unterwarfen das Licht der Sterne der genauesten analytischen Prüfung und fanden, dass die Sterne hinsichtlich der Vereinigung ihrer elementaren Bestandtheile allerdings unter einander abweichen, dass aber diese Elemente stets dieselben sind, welche man in der Sonne entdeckt, und welche die Chemie uns in unsern irdischen Körpern kennen gelehrt hat.

Die neuesten Beobachtungen über die Nebelflecken beweisen, dass das ganze sichtbare Universum aus ein und denselben Elementen zusammengesetzt ist. Bekanntlich versteht man unter dem Namen Nebelflecke solche Körper, welche durch unsere Ferngläser betrachtet als eine Art leuchtender Wolken erscheinen, und die man für die von uns am weitesten entfernten Himmelskörper hält. Unter diesen Nebelflecken sind einige auflösbar, d. h. das Fernrohr zeigt sie uns als ein Aggregat unzähliger Sterne. Man könnte sie einen aus Samen gebildeten Staub nennen. Andere Nebelflecke stellen sich uns nur als leuchtende Wolken dar. Rührt nun dieses Ansehn von ihrer eigenthümlichen Constitution her, oder beruhet es auf der Unvollkommenheit unserer Instrumente? Die Frage war von hoher kosmischer Wichtigkeit; die Spectral-Analyse hat sie beantwortet. Und, was staunenswerth ist, man erkannte nicht nur, dass viele Nebelflecke sich im gasförmigen Zustande befinden, sondern Huggins sagte mir jüngst, dass alle diese gasigen Nebelflecke Wasserstoff enthalten.

Also der Wasserstoff, ein Bestandtheil des Wassers, welcher in unsern Gasbrennern brennt, diese subtile Materie, das leichteste aller Gase, ist zugleich auch gewissermaassen

die universelle Substanz; sie hüllt, wie wir nun wissen, die Sonne ein, kommt in den meisten Sternen vor, und bildet einen Bestandtheil der unendlich entfernten Nebelflecken.

Ich gestehe, dass dies schöne Resultat meine Bewunderung für die Chemie noch vermehrt hat, weil sie so tief in das Innere der Materie eindringt, und die von ihr ermittelten einfachen Körper unseres Erdballs auch überall als Grundlage des materiellen Systems der Welt wieder angetroffen hat.

Bis zu den Nebelflecken gelangt, streifte die Spectral-Analyse an die Grenzen der sichtbaren Welt; sie kehrte auch wieder um und zur Sonne zurück, aber nur um daselbst Neues zu entdecken und noch schwierigere Räthsel zu lösen.

Bis dahin hatte man die neue Methode bei der Sonne nur angewendet, um die chemischen Elemente derselben kennen zu lernen. Es gab aber noch andere Fragen, welche die alte Astronomie nicht zu beantworten vermochte. Wenn nemlich die Sonne durch den Mond verfinstert ist, so bemerkt man um ihre Scheibe herum Lichtbüschel, Feuerzungen, die mitunter wie brennende Berge aussehen. Diese eigenthümlichen, in eine ungeheure Aureole oder Lichtkrone gehüllten Erscheinungen bilden das fremdartigste und grossartigste Schauspiel, das man sich denken kann.

Es war klar, dass die Sonnenkugel an ihrem gewöhnlich sichtbaren Theile nicht begrenzt sei, und dass ihr blendendes Licht uns ihre sämmtlichen Anhängsel ganz verbirgt, die sich nur während der kurzen Verfinsterungszeit manifestiren.

Vor einigen Jahren gestattete eine grosse, in Asien sichtbare Sonnenfinsterniss die Anwendung der Spectral-Analyse in dieser Richtung, und es wurde dadurch die wahre Natur der sog. Protuberanzen aufgedeckt; aber das Verfahren leistete noch mehr, denn es setzte uns selbst in den Stand, von den Eklipsen unabhängig zu werden. Man ermittelte nemlich eine ebenfalls auf die Anwendung des Spectroskops gegründete Methode, welche gestattete, zu jeder Zeit jene Flammen der Protuberanzen zu beobachten, deren Licht im Vergleich zu dem der Sonne so schwach ist, dass die voll-

ständige Verdunkelung dieses Gestirns durch den Mond erforderlich war, um sie zu erkennen.

Hier war der Spectral-Analyse eine ganz neue Rolle vorbehalten. Bis jetzt hatte sie die eines Chemikers gespielt und als solcher Temperaturen und Entfernungen überwunden. Nun aber wurde sie ein Organ ganz neuer und ungewöhnlicher Art, d. i. ein Auge, welches nach Willkühr die dem Gegenstande, den es betrachten will, fremden Strahlen abwenden kann, und das mitten in einem, wie dem der Sonne, blendenden Lichte die für uns feinsten und flüchtigsten Erscheinungen auffasst, um davon ein sicheres und treues Bild zu geben. Man könnte sie auch einem Ohre vergleichen, welches während eines heftigen Artillerie-Feuers noch fähig ist, das schwache Summen eines Insekts zu vernehmen.

Sobald diese Methode in Frankreich und England entdeckt war, machte man gleich Gebrauch davon. Lockyer in England, Secchi, Respighi in Rom, Tacchini in Palermo u. A. beobachteten die Sonne nach dieser Richtung. In Frankreich konnte dies wegen Mangels einer passenden Anstalt leider nicht gründlich geschehen.

Ich will jetzt in wenigen Worten die wichtigsten daraus hervorgegangenen Entdeckungen aufzählen.

Die teleskopische Prüfung der Sonne hatte ergeben, dass dieses Gestirn aus einem relativ dunkeln Kerne und aus einer sehr lockern, äusserst leuchtenden Hülle besteht, welche ihm das blendende Ansehn verleihet. Aber davon ist die Sonne noch nicht begrenzt, denn die neue Methode belehrt uns, dass die leuchtende Schicht zunächst von einer glühenden Wasserstoff-Atmosphäre umgeben ist, einer seichten (basse), stürmischen Atmosphäre, in welche sich häufig metallische Ausbrüche der Sonne stürzen. Auf diese Atmosphäre folgt endlich noch eine letzte Umhüllung, welche ebenfalls Wasserstoff enthält, aber von äusserster Lockerheit, und sich sehr weit von der Sonne ab erstreckt. Letztere Umhüllung ist es, welche bei den totalen Finsternissen den grössten Theil jener Licht-Aureole erzeugt, die der ganzen Erscheinung so viel Glanz verleihet.

Aber die ausserordentlichsten Objekte, welche diese Studien uns enthüllet haben, sind jene gasigen Ausbrüche, jene Wasserstoff-Ströme, welche vom Kerne ausgehend, die Photosphäre und die Wasserstoff-Atmosphären durchsetzen, und sich bis zu einer Höhe von 10 bis 30 Tausend Meilen verbreiten. Diese Bewegungen erfolgen oft mit einer Schnelligkeit, welche jede Vorstellung übersteigt. Ich habe Protuberanzen beobachtet, welche zu ihrem Entstehen weniger Zeit brauchten, als erforderlich war, sie zu beschreiben. Alle Astronomen, welche solche gesehen, waren erstaunt über ihre Aehnlichkeit mit den Ausbrüchen unserer Vulkane. Aber welcher Unterschied in der Grösse! Unsere Erde wäre gerade gross genug, um einen Stein vorzustellen, der bei solchen Ausbrüchen der Sonne empor geworfen wird. Und derartige grossartige Phänomene, welche vermittelst eines gewöhnlichen Teleskops gar nicht wahrzuuehmen sind, verfolgt man heutigen Tages durch das Spektroskop ebenso leicht und jedenfalls mit weniger Gefahr, wie einen Ausbruch des Vesuvs oder Aetna.

Die Wissenschaft hat also erkannt, dass die Sonne aus einem Kerne, einer stark leuchtenden Hülle nnd zwei diese umgebenden Wasserstoff-Atmosphären von sehr ungleicher Dichtigkeit und Ausdehnung besteht. (*Aus dem Repert. de Pharm. durch d. Journal de Médicine de Bruxelles, Jan. 1874, p. 63.*).

Bemerkungen zur Pharmacopoea germanica.

Von C. Schneider, Apotheker in Sprottau.

I. Zu Kamala.

Hier verlangt die Ph. augenscheinlich zu viel, indem dieselbe vorschreibt: „sit ab arena libera.“ Es müsste, um den realen Verhältnissen gerecht zu werden, ein Maximal-Gehalt an Asche resp. Sand festgesetzt sein. Mehrseitig ist in Vorschlag gebracht worden, die Kamala durch Schlämmen von ihrem Sandgehalt gänzlich zu befreien, doch führt dieser

Weg, wie ich mich überzeugt habe, zu keinem befriedigenden Resultate.

Vor einiger Zeit empfing ich aus einer Drogenhandlung eine Kamala mit einem Aschengehalte von 41 %; dies veranlasste mich, von den renommirtesten Handlungen Proben dieser Droge zu erbitten, und erhielt ich bei Prüfung derselben Folgendes:

	Asche;	davon lösl. in Salzsäure.	Sand.
1) Kamala von Lampe-Kauffm. - Berlin	4,966 %	1,551 %.	3,415 %.
2) Kamala von Rump et Lehners-Hannover	21,603 „	3,249 „	18,354 „
3) Kamala von Jobst-Stuttgart	21,747 „	3,357 „	18,390 „
4) Kamala von Riedel-Berlin	24,540 „	3,756 „	20,748 „
5) Kamala von Gehe et Comp.-Dresden	26,086 „	6,704 „	19,377 „
6) Kamala von Meyer et Comp.-Berlin	26,233 „	4,007 „	18,739 „
7) Kamala von Koch-Breslau	27,005 „	6,382 „	20,623 „

Die Annahme eines absichtlichen Zusatzes irgend eines fremden Mineralstoffes ist bei dem niedrigen Preise der Kamala von vornherein zu verwerfen. Es bleibt nur die Vermuthung übrig, dass entweder beim Sammeln und Abkratzen der glandulae von den Früchten der Rottlera unsauber verfahren wird, oder die Früchte schon am Baume durch Wirbelstaub so verunreinigt werden, dass der grössere oder geringere Sandgehalt der abgetrennten Drüschen von dem Zufalle eines grössern oder geringern Schutzes vor dem Winde abhängig bleibt.

Von den untersuchten Kamala-Sorten entspricht allein Nr. 1 mit 4,966 % Aschen- und 3,415 % Sand-Gehalt annähernd den Anforderungen der Pharmacopöa. Es lag deshalb der Trugschluss nahe, dieselbe für geschlämmte Waare

zu halten, besonders, da auch der procentische Gehalt der Asche an Sand bei dieser Sorte am niedrigsten ist, nemlich:

Nr. 1: 68,726 %; während
„ 2: 85,000 „
„ 3: 85,000 „
„ 4: 84,690 „ durchschnittlich: 81,228 %.
„ 5: 74,295 „
„ 6: 82,383 „
„ 7: 76,000 „

Sand in der Asche enthalten.

Nach einer Untersuchung von Anderson enthält reine Kamala 3,84 % Aschenbestandtheile. Ob in dieser Ziffer der Sandgehalt einbegriffen ist, oder dieselbe den Gehalt der Kamala an Mineralsubstanzen nach Abzug des Sandes repräsentirt, ist aus der Analyse für mich nicht ersichtlich gewesen.

Die Kamala-Probe Nr. 1 ergab (mit Hinweglassung des Sandgehaltes) nur 1,551 % in Chlorwasserstoff auflösliche Mineralstoffe, und es entsteht die Frage, ob diese als integrirende Bestandtheile der Drüschen selbst, oder wenigstens theilweise als Anflug von Aussen angesehen werden müssen?

Die Durchschnittsziffer für den in Salzsäure löslichen Theil der Asche ermittelte ich bei Einschluss der so sehr abweichenden Nr. 1 auf 4,143 %, bei Hinweglassung derselben auf 4,575 %.

Um der Vorschrift der Pharmacopöa nachzukommen, unterwarf ich 74,0 Kamala von 24,540 % Aschengehalt der Schlämmung. Zuvor wurde dieselbe mit Spir. rectificatus schwach angefeuchtet, und ich erhielt nach gleichmässiger Vertheilung in Wasser und halbstündigem Stehenlassen:

a) Obenaufschwimmende Schicht 14,0, welche unter dem Mikroskop sehr reichliche Beimengungen von Strahlenhaaren nebst Bruchstücken von Oberhautgewebe, auch mineralischer Gemengtheile, wiewohl in zurücktretender Menge, zeigte. Der Gehalt betrug an:

Asche	davon in Salzsäure lösl.	Sand.
14,65 %.	7,00 %	7,65 % oder 52,219 % der Asche.

b) Bodensatz 60,0 welcher unter dem Mikroskop nur sehr geringe Beimischung von Strahlenhaaren etc., dagegen um so zahlreichere Bruchstücke von Mineralsubstanzen aufzuweisen hatte. Der Gehalt betrug an:

Asche	davon in Salzs. lösl.	Sand.
26,85 %.	3,00 %.	23,85 oder 88,820 % der Asche.

Hieraus geht wohl deutlich hervor, dass durch das Schlämmverfahren eine Entfernung des Sandes nicht erreicht, sondern nur eine Trennung in zwei Schichten bewirkt wurde, von denen die obern ein plus von den verpönten Sternhaaren, die untern einen Ueberschuss von Sand aufzuweisen hatte. —

Auch anhaltendes Rütteln in einem kleinen Bodensiebe und Abschöpfen der oberen Schichten hatte ein ganz gleiches Resultat. — Mir erscheint hiernach die Entfernung des Sandgehaltes wenn nicht unmöglich, doch aber ganz unverhältnissmässig schwierig und umständlich, und die Forderung der Pharmacopöa desshalb ungerechtfertigt.

Dass Kamala mit sehr geringem Sandgehalte im Handel vorkommt, beweist Nr. 1; es scheint jedoch dieses Vorkommen nach dem Vorstehenden überaus selten zu sein.

Der durchschnittliche Gehalt an Sand stellte sich bei allen 7 Sorten auf 17,097 %; bei Eliminirung von Nr. 1 auf 19,377 %.

II. Zu Extractum Chinae fuscae.

Ich habe die Erfahrung gemacht, dass das Extr. Chinae fuscae bei der gewöhnlichen Aufbewahrungsweise in blosser Porzellanbüchse mit aufgelegtem Deckel binnen kurzer Zeit so vollständig austrocknet, dass es bequem zu Pulver zerrieben werden kann. Es scheint mir danach der Vorschlag gerechtfertigt, die Vorschrift der Pharmac. entweder dahin abzuändern, dass man das Extract von vornherein zur Trockne zu bringen hat, oder bei diesem Capitel hinzuzufügen: Servetur in vase optime clauso. —

B. Monatsbericht.

Isomere wasserfreie Natriumsulfate.

Nach De Coppet ist das wasserfreie schwefelsaure Natrium, welches man durch Trocknen des Glaubersalzes bei gewöhnlicher Temperatur erhält, nicht identisch mit demjenigen, welches bei einer über 33° liegenden Temperatur dargestellt wurde. Das Erstere, die Modification a, veranlasst, in eine übersättigte wässerige Glaubersalzlösung gebracht, immer und augenblicklich das Anschiessen von Glaubersalzkrystallen, während die Modification β nicht nur diese Eigenschaft nicht hat, sondern sogar selbst beim Wiederauflösen in kaltem Wasser eine übersättigte Lösung zu geben vermag. Durch Erwärmen über 33° entsteht sie auch aus dem a Sulfat. Wird die β Modification in Wasser gelöst, so krystallisirt nicht mehr das gewöhnliche Hydrat mit 10 Aequivalenten Wasser, sondern ein Salz von der Zusammensetzung Na^2SO^4, $7H^2O$ aus der Lösung. Es ist bemerkenswerth, dass gerade bei dieser Temperatur von 33° das Glaubersalz in seinem Krystallwasser zu schmelzen beginnt und auch sein Löslichkeitsmaximum in Wasser erreicht. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XX. pag. 36.*). Dr. *G. V.*

Palladiumwasserstoff.

Die bekannte Thatsache, dass Palladium, welches als negativer Pol einer Volta'schen Säule dient, bei der Wasserzersetzung etwa sein 1000faches Volum Wasserstoff aufzunehmen im Stande ist, hat Troost und Hautefeuille veranlasst, entscheidende Versuche darüber anzustellen, ob man es hier mit einer chemischen Verbindung, einer Art von Legirung oder nur mit einer Verdichtung des Wasserstoffs zu thun habe. Es gelang ihnen, durch physikalische Methoden festzustellen, dass das Palladium mit dem Wasserstoff eine genau definirte Verbindung von der Formel Pd^2H bildet. Diese einmal gebildete Verbindung aber vermag noch weitere

und je nach dem Vertheilungszustande des Palladiums wechselnde Mengen von Wasserstoff aufzulösen. Hieraus erklärt sich, warum Graham so verschiedene Resultate bei der Bestimmung des überhaupt vom Palladium absorbirbaren Wasserstoffvolumens erhielt, je nachdem er das Erstere in der Form von Draht oder Schwamm anwandte. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XIX. pag. 447.*). Dr. *G. V.*

Ferrum hydrogenio reductum.

Crolas hat eine Ursache des fast nie fehlenden Gehaltes von Schwefeleisen im reducirten Eisen darin gefunden, dass sowohl das in der zur Fällung des Eisenoxydhydrats benutzten Soda stets vorhandene Natriumsulfat, als auch das in dem Waschwasser enthaltene schwefelsaure Calcium sich in dem voluminösen Niederschlag festsetzen und hieraus durch Waschen nicht entfernt werden können. Während des Reductionsprocesses geben sie dann zur Bildung von Eisensulfür Veranlassung.

Um diese Quelle der Verunreinigung des Präparates zu beseitigen, stellt Crolas Eisenchlorür dar und fällt aus dessen Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, worauf man das Eisenchlorür durch Krystallisation von einem etwaigen Ueberschuss an Chlorbaryum trennt und dann seine Lösung in destillirtem Wasser in gewohnter Weise durch Ammoniakflüssigkeit fällt, welche im Handel frei von Sulfaten vorkommt. Ein Auswaschen des Niederschlages ist nun nicht erforderlich, da es zur gänzlichen Entfernung des darin befindlichen Chlorammoniums vollkommen genügt, ihn einige Zeit, nachdem er getrocknet, zur Rothgluth zu erhitzen. Wird dieses Eisenoxyd mit tadellosem, nach der bekannten Methode von Dumas und Boussingault gereinigtem Wasserstoff reducirt, so erhält man ein vollständig fehlerfreies Präparat. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XX. pag. 30.*).
Dr. *G. V.*

Monochromatische Natriumflamme.

Laurent giebt ein einfaches Mittel an, um das von einer Sodaflamme ausgehende Licht für Zwecke der Sacchari-

metrie und ähnliche Fälle vollkommen monochromatisch zu machen. Dasselbe besteht darin, zwischen die Flamme und den Polarisator ein dünnes Plättchen von Kaliumbichromat einzuschalten, welches die Eigenschaft besitzt, die in der Sodaflamme enthaltenen violetten, blauen und grünen Strahlen zu absorbiren, welche die Genauigkeit in der Bestimmung der Gleichheit der Nüancen beeinträchtigen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tom. XX. pag. 32.*). Dr. *G. V.*

Bildungs- und Zersetzungsweisen der Sauerstoffsäuren des Schwefels

berichtet W. Hering. Seit lange ist bekannt, dass aus unterschwefligsaurem Natrium bei Einwirkung von Jod tetrathionsaures Natrium und unter denselben Bedingungen aus Schwefelnatrium zweifach Schwefelnatrium entsteht

1) $2Na^2S^2O^3 + 2J = Na^2S^4O^6 + 2NaJ$;
2) $2Na^2S + 2J = Na^2S^2 + 2NaJ$.

Hering hat jetzt gefunden, dass dieselbe Reaction auch bei geeignet gewählten Salzgemengen eintritt. So ensteht bei Behandlung von schwefligsaurem und Schwefelnatrium mit Jod $Na^2S^2O^3$, nach der Gleichung

$$Na^2SO^3 + Na^2S + 2J = Na^2S^2O^3 + 2NaJ.$$

Aus Natriumhyposulfit und Natriumsulfit bildet sich bei Einwirkung von Jod trithionsaures Natrium, denn:

$$Na^2S^2O^3 + Na^2SO^3 + 2J = Na^2S^3O^6 + 2NaJ.$$

Genau umgekehrt wirkt Natrium, welches man am zweckmässigsten als Natriumamalgam anwendet; es schiebt sich zwischen zwei mit einander verbundene Schwefelatome und spaltet so die complicirteren Sauerstoffsäuren des Schwefels in einfachere. Dithionsaures Natrium wird von Natriumamalgam langsam angegriffen und in zwei Molecüle Natriumsulfit zerlegt:

$$Na^2S^2O^6 + 2Na = 2Na^2SO^3.$$

Natriumhyposulfit wird leicht zersetzt in schwefligsaures und Schwefelnatrium:

$$Na^2S^2O^3 + 2Na = Na^2SO^3 + Na^2S.$$

Auf Natriumtrithionat wirkt Natriumamalgam sehr lebhaft ein; wurde genau die theoretische Menge Natrium verwandt, so entstehen schwefligsaures und unterschwefligsaures Natrium

$$Na^2S^3O^6 + 2\,Na = Na^2SO^3 + Na^2S^2O^3,$$

bei Ueberschuss von Natrium wird $Na^2S^2O^3$ weiter zerlegt, wie oben.

Das tetrathionsaure Natrium wird in zwei Molecüle unterschwefligsaures gespalten

$$Na^2S^4O^6 + 2\,Na = 2\,Na^2S^2O^3,$$

welches bei Ueberschuss von Natrium nach der obigen Gleichung weiter zerfällt. (*Niederrheinische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn. Sitzung vom 6. Jul. 1874.*).

C. J.

Ueber neue Schwefelsalze

berichtet R. Schneider;

1) Schwefelkalium-Schwefelnickel wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Nickelsulfat, Kaliumcarbonat und Schwefel (1 : 9 : 9). Beim Behandeln der Schmelze mit kaltem H^2O hinterbleibt die neue Verbindung in der Form speissgelber, metallglänzender Krystallblättchen von der Formel

$$\left.\begin{matrix} K^2S \\ Ni^2S \end{matrix}\right\} NiS^2.$$

2) Schwefelnatrium-Schwefelmangan Na^2S, $2\,MnS$ wird erhalten durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Manganoxydul, trockner Soda und Schwefel (1 : 6 : 6); es hinterbleibt beim Auslaugen der Schmelze mit luftfreiem Wasser in Gestalt zarter, licht fleischfarbener Nadeln. (*Journ. pract. Chem. 10,55. 1874.*). *C. J.*

Vierfach-Jodkohlenstoff.

Vierfach-Jodkohlenstoff CJ^4 lässt sich nach Gustavson durch doppelte Umsetzung aus Chlorkohlenstoff und Aluminiumjodür in Schwefelkohlenstofflösung gewinnen, nach der Gleichung $3\,CCl^4 + 4\,AlJ^3 = 3\,CJ^4 + 4\,AlCl^3$.

Verf. wählte das Aluminiumjodür, weil er gelegentlich der Darstellung von Bromkohlenstoff beobachtete, dass um so weniger davon gebildet wurde, je höher das Atomgewicht des mit dem Brom verbundenen Elementes war.

Das Aluminiumjodür ist im Kohlensäurestrome, unter sehr allmählicher Zugabe des Jod's darzustellen. Der CJ^4, der etwa 50 % der theoret. Ausbeute beträgt, ist aus Schwefelkohlenstoff umzukrystallisiren und im Kohlensäurestrom zu trocknen. Krystalle sind regulär, von dunkelrother Farbe, spec. Gew. 4,32 bei 20,2°. Er verhält sich in sonstiger Beziehung dem Chlorkohlenstoff analog. (*Ann. Chem. Ph. 172, 173.*). *C. E.*

Eigenthümliche Dissociation des kohlensauren Ammoniaks

berichtete Dr. Grünberg, indem er die fractionirte Destillation des Theerwassers der Gasfabriken beschrieb. Dasselbe enthielt an flüchtigen Ammoniakverbindungen: kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium und entwickelte beim Anfange der Destillation H^2S als Product der Einwirkung freiwerdender CO^2 auf $(NH^4)^2S$; darauf folgte kohlensaures Ammoniak mit geringem Gehalte an $(NH^4)^2S$ und H^3N (2 %). Der Gehalt der ferneren Destillate an Aetzammoniak nimmt gegen Ende der Destillationen stufenweise zu, so dass am Schluss der Operation derselbe das kohlensaure Ammoniak bei weitem überwiegt. Während z. B. das erste Destillat kohlensaures und Aetzammoniak im Verhältniss von 90 : 10 enthält, ist das Verhältniss am Ende der Destillation ein solches von 30 kohlens. Amm. zu 60 H^3N. Bei der grossen Flüchtigkeit des H^3N eine überraschende Erscheinung, die noch aufzuklären bleibt. (*Niederrh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde zu Bonn. Sitzung vom 18. Juli 1874.*). *C. J.*

Eigenschaften der verschiedenen Varietäten des rothen Phosphors.

Der rothe Phosphor bildet nach Troost und Hautefeuille, bei 265° C. dargestellt, eine schöne rothe Masse von glasigem Bruche. Bei 440° erhalten, ist er orangeroth, von mattem und körnigem Bruche. Ueber 500° bereitet, hat er eine lebhaft grauviolette Farbe, und bei 580° einen muscheligen Bruch mit krystallinischer Structur.

Dichtigkeit und Verbrennungswärme variiren gleichmässig fortschreitend in den bei stufenweise wachsenden

Temperaturen erzeugten Proben. Die Verbrennungswärmen wurden vermittelst des Quecksilber-Calorimeters durch Ueberführung des Phosphors in Phosphorsäure, durch Einwirkung concentrirter Jodsäure-Lösung, bestimmt.

Der rothe Phosphor von 265° besass, nachdem er 650 Stunden lang dieser Temperatur ausgesetzt gewesen war, bei 0° ein spec. Gew. von 2,148. Seine Verbrennungswärme übertrifft die des rothen krystallisirten Phosphors per Gramm um 320 Calorien (Wärme-Einheiten).

Der durch 540 stündiges Erhitzen des weissen Phosphors bei 360° erhaltene rothe Phosphor hat ein spec. Gew. von 2,19, und seine Verbrennungswärme übertrifft die des rothen krystallisirten Phosphors um 298 Calorien.

Bei 500° bereitet, fand sich das spec. Gew. von 2,293 und eine die des rothen krystallisirten noch übersteigende Verbrennungswärme.

Der rothe krystallisirte Phosphor hat ein spec. Gew. von 2,34 und entwickelt per Gramm 5272 Calorien.

Die Eigenschaften des rothen Phosphors wechseln also mit der Darstellungs-Temperatur. Fest stehen dieselben nur bei dem krystallisirten. (*Journ. de Pharm. et de Chim., Juni 1874, t. XIX, p. 454.*). *W.*

Analyse des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens.

Das Deutsch-Kreutzer-Sauerbrunnen liegt im Oedenburger Comitate in Ungarn; das Anfangs ganz klare Wasser fängt in der Flasche (bei Luftzutritt) allmählich an zu opalisiren, zeigt sich nach zwölfstündigem Stehen weisslich getrübt und hat einen Absatz von Ockerflöckchen; bei längerem Stehen wird das Wasser wieder klar, während sich am Boden ein bräunlicher Niederschlag abgesetzt hat. Diese Erscheinungen erklären sich durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das gelöste Eisenoxydul.

Das Wasser gehört nach R. Fresenius zu den rein alkalischen Säuerlingen, bei denen NaCl und Na^2SO^4 zurücktreten.

Es enthält in 1000 Gewichtstheilen:

Natriumbicarbonat	0,872631
Lithionbicarbonat	0,000110
Ammoniumbicarbonat	0,003451
Kaliumsulfat	0,047061
Natriumsulfat	0,076982
Chlornatrium	0,096746
Bromnatrium	0,000229
Jodnatrium	0,000011
Natriumphosphat	0,000561
Calciumbicarbonat	0,963886
Strontiumbicarbonat	0,001450
Magnesiumbicarbonat	0,319398
Ferrobicarbonat	0,009539
Manganbicarbonat	0,001041
Kieselsäure	0,061242
	2,454338.

Freie CO^2 in 1000 Cc. H^2O 887,19 Cc. Dieser nicht bedeutende Gehalt an freier Kohlensäure bedingt, dass das Deutsch-Kreutzer Wasser zwar angenehm säuerlich schmeckt, aber nicht moussirt. (*Journ. pract. Chem. 9,454.*). *C. J.*

Die Rolle, welche die Salze bei der Einwirkung der Trinkwässer auf das Blei spielen.

Ueber diesen Gegenstand hat Fordos Untersuchungen angestellt, welche bei der häufigen Verwendung des Bleies zu Wasserleitungsröhren allgemeines Interesse besitzen. Als sicher ist wohl anzunehmen, dass der erste Act der Einwirkung von lufthaltigem Wasser die Bildung von Bleioxyd, resp. Bleioxydhydrat ist. In den Trinkwässern, welche doppeltkohlensauren Kalk oder Magnesia enthalten, verbindet sich das Bleioxyd mit einem Theile der Kohlensäure, wodurch kohlensaures Bleioxyd und einfach-kohlensaurer Kalk entstehen, welche beide als unlöslich niederfallen. Dieselbe schützende Rolle wie der Kalk spielt die kohlensaure Magnesia. Um nun festzustellen, welchen Einfluss die übrigen natürlich oder zufällig in den Trinkwässern vorkommenden Salze auf metallisches Blei ausüben, hat Fordos die Reaction dieser Salze, zu 1 g. in 100,0 g. destillirtem Wasser gelöst, auf gekörntes Blei untersucht.

1) Lösung von schwefelsaurem Natron.

Bei Gegenwart von Luft bemerkt man bald eine Einwirkung. Es bildet sich ein weisser, aus kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd bestehender Niederschlag; das Wasser reagirt alkalisch und wird durch Schwefelwasserstoff schwach verdunkelt, ist mithin nicht bleifrei.

Fordos erklärt diese Erscheinung auf folgende Weise. Das Bleioxyd hat dem Natriumsulfate Säure entzogen, und dadurch Natron frei gemacht, letzteres wird durch die Kohlensäure der Luft zu Carbonat, welches sich gleich mit dem Bleisulfat umsetzt, wodurch Bleicarbonat und Natriumsulfat regenerirt werden, so dass man annehmen kann, dass bei genügendem Vorhandensein von Kohlensäure nur Bleicarbonat erhalten wird. Die Anwesenheit des Bleis in der alkalischen Flüssigkeit ist nach Fordos sowohl durch die nicht unbedingte Unlöslichkeit des Bleisulfats zu erklären, als auch durch die Möglichkeit einer löslichen Verbindung des Natrons mit dem Blei.

2) Lösung von Chlornatrium.

Man erhält ein analoges und ebenso leicht erklärliches Resultat. Die alkalisch gewordene Flüssigkeit enthält ein wenig Blei in Lösung, und einen aus Bleicarbonat und Chlorblei bestehenden Niederschlag.

3) Lösung von salpetersaurem Kali.

Dasselbe Resultat nach derselben Erklärung. Das Wasser wird alkalisch und enthält ein wenig Blei gelöst. Der Niederschlag ist kohlensaures und basisches salpetersaures Bleioxyd.

4. Lösung von salpetersaurem Ammoniak.

Diese Lösung zeigt das Eigenthümliche, dass sie nach erfolgter Einwirkung trübe bleibt. Der Niederschlag bildet sich nicht leicht, und wenn man ihn sammeln will, so läuft die Flüssigkeit selbst nach wiederholtem Zurückgiessen trübe ab. Die Flüssigkeit reagirt von freiem Ammoniak alkalisch, und wird durch SH^2 schwach gebräunt. Der Niederschlag besteht fast nur aus kohlensaurem und fast gar keinem basisch salpetersaurem Bleioxyd.

5) Gesättigte Gypslösung.

Sie wirkt auf gekörntes Blei etwas langsamer, wird übrigens ebenfalls alkalisch und färbt sich schwach durch SH^2.

Der Niederschlag enthält schwefelsaures und kohlensaures Bleioxyd und kohlensauren Kalk. Kochsalzlösung vermehrte die Löslichkeit des Bleis in Gypslösung, und wird dadurch eine frühere Beobachtung Mialhe's bestätigt. —

Wendet man nun die vorstehenden Thatsachen auf die Bleileitungen an, so ist leicht ersichtlich, dass Wasser, welches in ihnen längere Zeit verweilt hat, ungesund werden kann, und zwar sowohl durch gelöste als auch durch suspendirte Blei-Salze. Diese Annahme zeigte sich Fordos durch practische Versuche bestätigt, so dass man nach seiner Ansicht alles Wasser, welches durch Bleiröhren läuft, vor dem Gebrauche filtriren, und solches, welches lange darin gestanden hat, als Genussmittel zurückweisen sollte. (*Comptes rendus, 1874, t LXXVIII. p. 1108. Dingler's Polyt. J. CCXIII. 163.*). *Kr.*

Gewinnung von Wismuth.

Bei Sucre in Bolivia, in einem den Kupfer- und Silberminen benachbarten Erzgange, befindet sich nach A. Valenciennes ein Wismutherz folgender Zusammensetzung:

Wismuth	22,8	30,05 Proc.
Eisen	10,2	16,90 „
Kupfer	9,5	12,15 „
Schwefel	19,5	16,90 „

Antimon, Blei und Silber sind in geringen Mengen vorhanden, die Bergart ist Quarz. Durch den beträchtlichen Gehalt an Schwefeleisen, Schwefelkupfer und weniges Blei zeichnet es sich vor anderen Wismutherzen aus.

Behufs Gewinnung des Wismuths für die Pharmacie centrale verfährt man folgendermassen:

Das gepulverte Erz wird in einem Flammenofen der Röstung, und darauf mit 3 Procent Kohle und einem aus Soda und Flussspath bestehenden Flussmittel gemischt, der Schmelzung in einem eigenthümlichen Ofen, dessen Boden in Form einer Kufe ausgehöhlt ist, unterworfen. Durch eine seitlich angebrachte Oeffnung lässt man aus letzterem nach 2stündiger Weissgluth die Schmelze ab. Dieselbe zeigt nach dem Erkalten 3 Schichten, nämlich am Boden einen Wismuthregulus, darüber Schwefelwismuth mit Schwefelkupfer, und oben eine glasige, meist aus Eisensilicat bestehende Schlacke.

Solches rohes Wismuth enthielt 2 Procent Antimon und Blei, 2 Procent Kupfer, und Spuren von Silber.

Da es zur Fabrikation des Magisterium Bismuthi bestimmt ist, so wird es zur Trennung von Antimon nur mit Salpeter geschmolzen, von den anderen Metallen auf nassem Wege geschieden.

Die mittlere Schicht enthält im Mittel noch 5 — 8 Proc. Wismuth; sie wird in ähnlicher Weise wie das rohe Erz geröstet und mit Zuschlag verschmolzen. Die nach dieser Schmelzung über dem Regulus befindliche Masse enthält noch 1 — 2 Proc. Wismuth, welche nur noch auf nassem Wege gewonnen werden können.

Ein zu St. Angel, bei d'Ussel, Dep. de la Corrèze gefundenes Erz, welches hauptsächlich Wolfram und Wismuthoxyd enthält, verarbeitet man folgendermassen:

Das feingepulverte Erz wird 2mal mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, die sauren Flüssigkeiten werden abgelassen und ein Theil der Säure durch Soda gesättigt; diese Lösung giesst man dann in eine grosse Menge Wasser, sammelt das basische Chlorwismuth, wäscht es aus, bringt es in nassem Zustande mit Eisenblech in Berührung, sammelt das so reducirte Wismuth, trocknet es und schmelzt es mit einem Flussmittel zusammen.

Dieses Metall enthält Spuren von Blei und Silber.

Der in Salzsäure unlösliche Theil des Erzes wird mit salpetersaurem Natron bei Rothgluth geschmolzen; das Schmelzproduct, mit siedendem Wasser ausgezogen, liefert wolframsaures Natron (Tungstate de Soude) ein zur Stofffärberei- und Druckerei angewendetes Salz. (*Annales de Chimie et de Physique. Ser. 15. Mars 1874.*). *H.*

Gewinnung schöner, wohl ausgebildeter Krystallgruppen von Wismuth.

Als ein Erforderniss hierzu giebt R. Böttger an, dass das im Handel vorkommende meist unreine Wismuth zuvor mit ca. dem 20. Theil seines Gewichtes Kalisalpeter in einem kleinen Porzellantiegel über einen einfachen Gasbrenner eine halbe Stunde lang, unter jeweiligem Umrühren der Masse mit einem irdenen Pfeifenstabe, in Fluss erhalten werde. Giesst man dann, nach sorgfältiger Entfernung der sich hier-

bei bildenden Schlacke das geschmolzene Metall in eine kleine, vollkommene trockne Holzbüchse, lässt es darin so lange, bis der grösste, die Innenseite der Holzbüchse berührende Theil erstarrt und nur noch das Centrum flüssig erscheint, und giesst schliesslich diesen flüssigen Theil des Metalls durch behendes Umdrehen der Holzbüchse in eine untergestellte Eisenschale aus, so gewahrt man bei Durchsägung der in der Holzbüchse erkalteten Metallmasse silberglänzende Gruppen von zum Theil vollkommen ausgebildeten oktaëdrischen Krystallen. (*Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a/M. 1872 bis 1873. 19. Chem. Centralbl. 1874. 371.*). *Kr.*

Lignit von Disco Island an der Westküste Grönlands.

H. Wurz analysirte dieses Mineral und fand in 100 Theilen:

Wasser	14,00
Flüchtige Stoffe	35,38
Fester Kohlenstoff	41,79
Asche	8,83
	100,00.

In Masse ist dasselbe schwarz und bräunlich als Pulver. Es trocknet ein und wird rissig an trockner Luft. Es besteht aus einer schwachen Mineralkohle und einem glänzenden harzigen Stoff. Die Flamme ist beim Austreiben der flüchtigen Stoffe blassgelb ohne Rauch und Russ. Die Asche ist bei vollständiger Verbrennung an Farbe verschieden und enthält neben sehr wenig Magnesia, Kalk, Eisen und etwas Schwefel und ist gegen Reagenspapier neutral.

Die hohe Dichtigkeit dieses Minerals, 1,6 im Mittel und nach einer sorgfältigeren Methode bestimmt sogar 1,836, stellt es in dieser Hinsicht über den Anthracit. Wegen seines hohen Gehaltes an flüchtigen Stoffen muss es zu den guten Gaskohlen gerechnet werden. (*The american Chemist. Nr. 47. May 1874. p. 401.*). *Bl.*

Meerschaumgewinnung in Anatolien.

Die ausgedehntesten Meerschaumlager Anatoliens befinden sich ca. 8 Stunden südöstlich von der Stadt Eskischer, dem

ehemaligen Dorylea, deren Bevölkerung sich vorzugsweise mit der Gewinnung und dem Handel dieses Minerals beschäftigt. Die Gewinnung geschieht unterirdisch mittelst Schächten und Stollen in 8 bis 10 Meter Tiefe. In einer Grube arbeiten 40 bis 50 Bergleute, die gesellschaftlich verbunden den Ertrag des gewonnenen Minerals unter sich theilen.

Die Grösse der gewöhnlich sehr unregelmässigen Stücke ist äusserst verschieden, und wechselt von der Grösse einer Nuss bis zu einem Quadratfuss und mehr. Das frisch aus der Erde kommende Mineral ist gelblich-weiss und fingerdick mit einer rothen, fetten Erde umgeben uud so weich, dass es sich mit dem Messer schneiden lässt.

Die Behandlung, welcher der Meerschaum unterworfen werden muss, um zur Abfuhr geeignet zu sein, ist kostspielig und langwierig. Man befreit zuerst die ausgegrabenen Stücke von der sie umgebenden Erde und trocknet sie dann 5 bis 6 Tage lang an der Sonne oder 8 — 10 Tage lang in geheizten Räumen. Hierauf werden sie zum zweitenmale gereinigt und ihnen mit Wachs ein Glanz gegeben. Nach dieser Procedur werden die verschiedenen Gattungen, deren es 10 giebt, sortirt und mit Baumwolle sorgfältig zum Versenden in Kisten verpackt. Durch Reinigen und Trocknen verlieren die Steine $^2/_3$ ihres Gewichtes und Volumens. (*Berg- u. Hüttenmännische Zeitung. Gemeinnützige Wochenschr. von Unterfranken und Aschaffenburg. Jahrg. 24. pag. 231.*).

C. Sch.

Absorption des Ammoniak's durch Salzlösungen.

Die Untersuchungen von F. M. Rault erstreckten sich auf solche Salzlösungen, aus welchen, auch im concentrirten Zustande, während und nach der Sättigung mit Ammoniakgas Salz in fester Form nicht abgeschieden wird.

Darstellung des Ammoniakgases.

Das Ammoniakgas wurde durch Erhitzen aus einer wässerigen Ammoniaklösung mit Kalkhydrat entwickelt in nachstehender Reihenfolge durch concentrirte Lösung von salpetersaurem Ammoniak, Olivenöl, Aetzkalk, und endlich Aetzkali in Stücken, gewaschen, und vor der Absorption in einer Kühlvorrichtung auf die Temperatur der Absorptionsflüssigkeiten gebracht.

Sättigung der Flüssigkeiten.

Behufs der Sättigung wurden von den Lösungen, deren Gehalt und spec. Gewicht auf's Sorgfältigste festgestellt worden waren, zu jedem Versuch 50 Cub. Cent. verwendet. Ein Glaskolben von ca. 150 Cub. Cent. Inhalt nahm die Flüssigkeiten auf, er war mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen, das Gaszuleitungsrohr reichte durch diesen bis fast auf den Boden des Kolbens, das Ableitungsrohr war mit einem, von Aetzkali in Stücken angefüllten, U förmigen Rohre in Verbindung gesetzt. —

Gewöhnlich wurden 4 ähnliche Apparate mit verschiedenen Lösungen beschickt, einzeln tarirt, in Wasser gebracht, dessen Temperatur während des Versuches ganz gleichmässig erhalten wurde, und dann trocknes Ammoniakgas so lange in gleichmässigem Strome durchgeleitet, bis das Gewicht jedes Apparates constant blieb. Meist genügte ein $2^1/_2$ stündiges Durchleiten. —

Die Gewichtszunahme des Apparates stellt das Gewicht des durch eine bekannte Menge Flüssigkeit bei gleichfalls bekannter Temperatur und bekanntem Drucke absorbirten Gases dar.

Messung der Dampfspannung.

Der Druck in jedem der Apparate ist der atmosphärische, vermindert um die Spannung des Dampfes der Flüssigkeit. — Die letztere wurde mit einem Apparate bestimmt, ähnlich dem, welchen V. Regnault zu diesem Zwecke anwendete.

Berechnung der Resultate.

Die von 100 Cub. Cent. Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur und unter dem partiellen Drucke von 760 Millimetern absorbirten Gewichts-Mengen Ammoniak wurden nach folgender Formel berechnet:

$$P \times \frac{100}{V} \times \frac{760}{H - h}$$

in derselben stellt:

P. das Gewicht des beim Versuch absorbirten Ammoniaks, in Grammen ausgedrückt;

V. das Volum der Salzlösung vor der Absorption, in Cub. Cent.;

h. die Spannung des Wasserdampfes

H. den atmosphärischen Druck dar.

Absorption des Ammoniak's durch Wasser.

Da die von verschiedenen Autoren mitgetheilten Absorptionscoëfficienten des reinen Wassers für dieses Gas nicht sehr übereinstimmen, so hat der Verf. neue Bestimmungen ausgeführt.

Unter dem partiellen Drucke von 760 Millim. absorbirten 100 Cub. Cent. reinen Wassers:

Temperatur-Grade.	Ammoniak in Grammen.	Temperatur-Grade.	Ammoniak in Grammen.
0	99,00	16	59,75
4	80,25	20	54,25
8	72,75	24	49,50
12	66,00	28	45,50.

Diese Zahlen stimmen im Allgemeinen bis beinahe $^1/_{100}$ mit denen von Roscoë und Dittmar überein, die von Carius sind niedriger.

Absorption durch Lösungen von Kalihydrat.

100 Cub. Cent. Flüssigkeit, enthaltend:

Temperatur-Grade.	11,25 gr. wasserfreien Kalis, absorbirten:	25,25 Kali, absorbirten:	
		Versuch.	Berechnung.
0	72,00 NH^3	49,5	49,68 NH^3
8	57,00 „	37,5	37,47 „
16	46,00 „	28,5	28,95 „
24	37,25 „	21,75	22,06 „

Die berechneten Resultate der letzten Colonne sind unter der Annahme erhalten, dass die Gewichtsdifferenzen des von einem gleichen Volum Wasser und Lösung absorbirten Ammoniaks den in dieser enthaltenen Gewichtsmengen wasserfreien Kali's proportional seien.

Bei 0° ist z. B. die Differenz zwischen der Menge des von 100 Cub. Cent. Wasser und des von der 11,25 %igen Kalilösung absorbirten Ammoniaks $90 - 72 = 18$.

Um für die 25,25 %ige Kalilösung die Differenz zu berechnen, setzt man:

$$11{,}25 : 25{,}25 = 18 : x$$
$$x = 40{,}4$$

100 Cub. Cent. der 25,25 %igen Lösung müssen also 40,4 g. weniger Ammoniak absorbiren, als 100 Cub. Cent. Wasser.

$$90 - 40{,}4 = 49{,}6$$

Der Versuch ergab 49,5

Die vorstehenden Resultate führten zur Aufstellung des Satzes, dass, „gleiche Volumina und gleiche Temperatur vorausgesetzt, Kalilösungen, welche weniger als 1 Aequivalent Kali auf 15 Aequivalent Wasser enthalten, weniger Ammoniak als reines Wasser absorbiren, und dass die Differenzen ihren Gehalten nach proportional seien."

Concentrirtere Kalilösungen absorbiren mehr Ammoniak, als dies Gesetz verlangt; eine beinahe gesättigte Lösung das 16 fache ihres Volum's bei 15°. Selbst im festen Zustande vermögen die Hydrate des Kalis mit mehreren Aequivalenten Wasser, etwas Ammoniak zu absorbiren; das Monohydrat dagegen nicht. —

Absorption des Ammoniak's durch Lösungen von Natronhydrat.

Die Natronlösungen zeigen fast ganz das gleiche Verhalten wie die Kalilösungen.

Absorption des Ammoniak's durch Lösungen von Chlor-Ammonium.

100 Cub. Cent. der Lösungen, enthaltend:

Temperatur-Grade.	13,56 g. Salz, absorbirten:	27,12 g. Salz, absorbirten: beobachtet.	27,12 g. Salz, absorbirten: berechnet.
0	87,25 g. NH^3	84,00	84,42 g. NH^3
8	69,75 „ „	66,75	67,18 „ „
16	56,75 „ „	54,50	54,20 „ „

Die Zusammenstellung der durch Beobachtung, und nach oben beschriebener Weise durch Rechnung gefundenen Zahlen zeigt, dass das für verdünnte Kalilösungen geltende Gesetz auch hier anwendbar ist. Selbst bis zur Sättigung concentrirte Salmiaklösungen machen keine Ausnahme.

Absorption des Ammoniaks durch Lösungen des salpetersauren Natrons- und Ammoniak's.

Bei 13° und dem Drucke von 760 Millimet. absorbirten:

100 Cub.-Cent.	reinen Wassers	64,50 g. NH^3.
100 „ „	einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak, enth. 74,1 g. Salz auf 53,4 g. Wasser	63,75 „ „

100 Cub.-Cent. einer Lösung von salpetersaurem Natron, enth. 52,4 g. Salz auf 79,6 g. Wasser 64,25 „ „

Diese überraschenden Resultate liessen den Herrn Verf. vermuthen, dass die betreffenden Salze vielleicht eine eigenthümliche Wirkung auf das Ammoniak ausübten, — abhängig von den auf dies Gas durch Wasser und die betreffenden wasserfreien Salze ausgeübten Einzelwirkungen.

Als er mehrere Stunden hindurch die beiden trocknen Salze mit Ammoniakgas in Berührung brachte, ergab sich, dass das salpetersaure Ammoniak ungefähr 30 Procent Ammoniak unter Bildung einer merkwürdigen flüssigen Verbindung,*) das Natronsalz dagegen gar kein Ammoniak gebunden hatte. Die Einzelwirkungen sind also sehr verschieden.

Absorption des Ammoniak's durch Lösungen des salpetersauren Kalkes.

Diese Lösungen nehmen, auch in concentrirtem Zustande, mehr Ammoniak auf als reines Wasser, und bewährt sich für dieselben das Gesetz der dem Gehalt proportionalen Differenz, wie aus Folgendem hervorgeht:

100 Cub.-Cent. der Lösungen, enthaltend:

Temperatur Grade.	28,38 g. wasserfr. Salzes, absorbirten.	59,03 g. wasserfreien Salzes, absorbirten.	
		Gefunden.	Berechnet.
0	96,25 g. NH^3	104,5	103,0 g. NH^3
8	78,50 „ „	84,75	84,65 „ „
16	65,00 „ „	70,50	70,88 „ „

Wollte man die Ursache für diese reichliche Absorption darin suchen, dass das gelöste Salz einen Theil seiner Säure dem Ammoniak abträte und selbst in den Zustand eines leicht löslichen basischen Salzes überginge, so dürfte diese Annahme dadurch nicht bestätigt werden, dass die mit Ammoniak gesättigte Lösung des salpetersauren Kalkes nach Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur salpetersaures Ammoniak nicht enthält.

---

*) Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei — 10° der Formel NH^4O, $NO^5 + 2NH^3$ entspricht und das Ammoniak bei höherer Temperatur verliert. Sie zersetzt sich bei 80° vollständig. (Näheres, Comptes rendus des Séances de l'Academie des Sciences, séance du 19. Mai 1873.)

Einfluss des Druckes.

In 100 Cub.-Cent. Wasser und salpetersaure Kalklösung (spec. Gew. 1,4), unter ganz gleichen Umständen mit Ammoniak gesättigt, wurden nach Wägung der absorbirten Gasmengen in Verbindung mit dem Recipienten einer Luftpumpe gebracht und nach 2maliger Verminderung des Druckes wurden Wägungen vorgenommen.

Bei 12,5° und den Druckhöhen h h' h'' enthielten Ammoniak:

	Druckh.	Druckh.'	Druckh.''
100 Cub.-Cent. Wasser	65,8 g.	32,5 g.	4,5 g.
100 „ „ der Lösung	76,5 „	38,5 „	5,6 „
Berechnet	—	37,2 „	5,15 „

Demnach ist der Einfluss des Druckes auf die beiden Flüssigkeiten fast genau derselbe und bildet also das Ammoniak mit der Lösung des salpetersauren Kalkes doch keine merklich festere Verbindung als mit Wasser.

Die Resultate der Messung der durch die Absorption frei gewordenen Wärme mittelst eines Quecksilber-Calorimeters von Faber und Silbermann dienen zur Bestätigung des Gesagten.

Denn, den Wärmeeffect auf 1 g. Ammoniak berechnet, wurde gefunden:

Reines Wasser	492 Calorien.
Lösung des salpeters. Kalkes (spec. Gew. = 1,208)	487 „
„ d. salpeters. Ammoniaks (sp. Gew. = 1,275)	483 „
„ v. Kalihydrat (spec. Gew. 1,261)	479 „

Diese Zahlen würden sich nicht so nähern, wenn das Ammoniak eine chemische Wirkung auf die gelösten Körper ausübte.

Schlüsse.

1) Der Coëfficient für die Löslichkeit des Ammoniaks in den Lösungen der Hydrate und Salze der Alkalien ist bald geringer, bald grösser als der für reines Wasser.

2) Die Differenz zwischen den Löslichkeitscoëfficienten des Ammoniaks in Wasser, und in den mehr oder weniger concentrirten Lösungen selbiger Alkalien und Salze ist den in den Lösungen enthaltenen Gewichtsmengen Alkali's oder Salzes proportional.

3) Für sehr concentrirte Lösungen kann dies Gesetz gewisse Ausnahmen gestatten, gilt aber für alle die, deren Siedepunkt nicht über 110° C.

4) Ammoniak wird von den Lösungen der Alkalien und alkalischen Salze in derselbe Weise gebunden wie von Wasser.

Der Herr Verf. ist beschäftigt, das Verhalten anderer Gase in ähnlicher Weise zu studiren. (*Annales de Chimie et de Physique. 15. Serie. Februarheft 1874.*).

Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes und übersättigte Lösungen desselben.

C. Marignac stellt die ihm bekannt gewordenen Bestimmungen der Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes zunächst zusammen.

Nach Berzelius' Lehrbuch ist der schwefelsaure Kalk in kaltem wie in siedendem Wasser fast gleich gut löslich, nemlich 1 Theil in 461,5 Theilen.

Gmelins Lehrbuch giebt dasselbe an, indem es Buchholz als Autor aufführt.

Nach Giess (Gmelins Lehrb.) soll sich
1 Theil Gyps in 380 Theilen kalten
oder in 388 Theilen siedenden Wassers lösen;
dagegen
1 Theil Anhydrit in 481 Theilen kalten
oder 491 Theilen siedenden Wassers.

Nach Tipp*) löst sich
1 Theil Gyps in 388 Theilen Wassers v. 15—20°
1 „ Anhydrit in 492 „ „ „ „

Die Lösungen trüben sich durch Erhitzen nur bei einem bestimmten Concentrationsgrade und sind dann nach der Abkühlung übersättigt. —

Lecoq de Boisbaudron**) fand, dass sich
1 Theil Gyps in 397,4 Theilen Wassers von 12,5°
1 „ Anhydrit in 502,6 „ „ „ „
löste, und constatirte ebenfalls Uebersättigungszustände von Gypslösungen.

---

*) Jahresberichte v. Liebig und Kopp. 1854. p. 325.
**) Annales de Chimie et de Phys. 4. Ser. T. 9. p. 173.

Nach Ermittlungen von Poggiale*) ist die Löslichkeit des wasserfreien schwefelsauren Kalkes:

bei $0^0 = 1 : 488$
„ $20^0 = 1 : 415$
„ $35^0 = 1 : 393$
„ $100^0 = 1 : 461$.

Die bei 20^0 von P. gefundene, so sehr abweichende Zahl erklärt sich der Verf. dadurch, dass P. mit einer übersättigten Lösung arbeitete. —

Damals (1843) waren die Uebersättigungserscheinungen noch nicht genügend erkannt.

Bestimmung der Löslichkeit.

Die Bestimmung derselben bei gewöhnlicher Temperatur bietet keine Schwierigkeit. Mag man nun natürlichen, krystallisirten, sehr fein gepulverten Gyps, oder schwefelsauren Kalk in krystallinischen äusserst dünnen, leichten Blättchen, den man durch Fällung einer Chlorcalciumlösung mittelst Schwefelsäure erhält, anwenden, — es reicht aus, denselben genügend lange mit Wasser unter häufigem Schütteln zu digeriren, um gleiche Resultate zu erhalten.

Vor Anwendung gebrannten Gypses muss man sich hüten, da er übersättigte Lösungen liefert.

Sobald man bei Temperaturen, welche der umgebenden Luft nicht nahe liegen, arbeiten will, begegnet man Schwierigkeiten, welche aus der Entstehung übersättigter Lösungen erwachsen, die lange in diesem Zustande verbleiben, selbst bei Ueberschuss von festem Salze, sobald dieses sich nur am Boden abgelagert hat.

Man muss dann nur mit künstlichem Sulfat arbeiten, denn dieses setzt sich sehr langsam ab. Man wendet davon einen genügenden, beträchtlichen Ueberschuss an, regelt die Temperatur sehr gleichmässig, erhält durch häufiges Schütteln das Salz suspendirt und trennt dann einen Theil der Flüssigkeit durch rasche Filtration. Man vermeidet so jede Uebersättigung.

Es ist jedenfalls schwierig eine Veränderung der Temperatur während des Filtrirens zu vermeiden, doch der daraus

*) Annales de Chimie et de Phys. 3. Ser. T. 8. p. 463.

erwachsende Fehler ist verschwindend gegen die durch Uebersättigung entstehenden.

Auf beschriebene Weise verfahrend, fand der Verf., dass sich

1 Theil wasserfreien schwefelsauren Kalk's löst:

Bei	0°	in 525	Theilen	Wassers.
„	18°	„ 488	„	„
„	24°	„ 479	„	„
„	32°	„ 470	„	„
„	38°	„ 466	„	„
„	41°	„ 468	„	„
„	53°	„ 474	„	„
„	72°	„ 495	„	„
„	86°	„ 528	„	„
„	99°	„ 571	„	„

Zu den Bestimmungen bei erhöhter Temperatur muss man, um Verdampfung und Uebersättigung zu vermeiden, einen geschlossenen Kolben anwenden oder einen solchen der mit langem Rohre versehen ist, in welchem die Dämpfe condensirt werden und zurückfliessen.

Das Maximum der Löslichkeit liegt ohne Zweifel zwischen 32 und 41°, konnte jedoch genauer nicht wohl bestimmt werden, da bei der geringen Löslichkeit des Salzes und dem geringen Gewichte der Abdampfrückstände der Wägungsfehler schon ca. 1 Procent betragen kann.

Uebersättigungszustände.

Unter mancherlei Umständen können solche erhalten werden.

Eine kalt gesättigte Lösung kann, in einem Kolben eingeschlossen, längere Zeit bei einer dem Siedepunkt nahen Temperatur erhalten werden, ohne dass eine Ausscheidung stattfindet; öffnet man den Kolben und bringt die Flüssigkeit zum Sieden, so fällt bei einem gewissen Concentrationsgrade Salz aus, doch kann die siedend filtrirte Lösung solches in sehr wechselnden Verhältnissen (von $^1/_{370}$ bis $^1/_{450}$) enthalten, je nachdem das Sieden mehr oder weniger lebhaft, mit suspendirtem Salze, stattgefunden hat; einmal filtrirt, hält sie sich nach dem Erkalten, ohne zu krystallisiren.

Durch Abdampfen mittelst Wärme, doch unter dem Siedepunkte, konnte eine Lösung von $^1/_{306}$, dagegen im Vacuum, bei gewöhnlicher Temperatur, nach Ausscheidung des grössern Theiles des Gypses, eine Lösung von $^1/_{162}$ erhalten werden.

Noch concentrirtere Lösungen entstehen durch Zersetzung fein gepulverten kohlensauren Kalkes durch verdünnte Schwefelsäure.

Bei einem Versuche dieser Art enthielt nach $^1/_4$ stündigem Schütteln die vollkommen neutrale filtrirte Flüssigkeit $^1/_{114}$ schwefelsauren Kalks; theilweise lässt sie ihn bald nach der Filtration ausfallen und enthält nach 24 Stunden noch $^1/_{313}$.

Dass wasserfreier schwefelsaurer Kalk übersättigte Lösungen liefert, wurde bereits erwähnt.

Wird Gyps bei 135—140° getrocknet, so löst er sich unmittelbar; die nach 10 Minuten langem Schütteln filtrirte Lösung enthält $^1/_{110}$ Salz und lässt, sobald sie filtrirt ist, einen Bodensatz fallen; der ungelöste Theil ist vollständig in Hydrat verwandelt.

Erhitzt man dagegen Gyps bis zur Rothgluht, so löst er sich dann äusserst langsam.

In verschiedenen Versuchen erreichte man als Maximum der Concentration $^1/_{372}$, $^1/_{344}$, $^1/_{323}$ in verschiedenen Zeiträumen, von 10—30 Tagen.

Nach 6—8 Monaten gelangt man zu einer Normalzahl, sobald nemlich der gesammte überschüssige schwefelsaure Kalk sein Krystallwasser vollständig wiedererlangt hat.

Fein gepulverter natürlicher Anhydrit verhält sich ebenso.

Der Uebersättigungszustand der Gypslösungen ist sehr beständig, sobald der Ueberschuss an gelöstem Salz nicht allzu beträchtlich ist.

Lösungen von $^1/_{110}$ bis $^1/_{150}$ geben sowohl bei Zutritt als bei Ausschluss der Luft fast sogleich eine Ausscheidung; dagegen über $^1/_{350}$ hinaus wurde ein freiwilliges Krystallisiren nie beobachtet.

Eine Lösung mit $^1/_{283}$ Salz, in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, begann erst nach 15 Tagen eine sichtbare Ausscheidung zu geben; die Löslichkeit wurde nach 1 Monat zu $^1/_{312}$, nach 2 Monaten zu $^1/_{414}$, nach 3 Monaten zu $^1/_{446}$ gefunden, nachdem die Lösung inzwischen oft mit dem Bodensatz geschüttelt worden war.

Das Sieden vermindert die Uebersättigung ohne sie ganz aufzuheben. Eine bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{227}$ enthaltende Lösung begann bei gewöhnlicher Temperatur nach 12 Stunden einen Absatz zu bilden, nach 10 Tagen enthielt sie $^1/_{405}$ nach 20 Tagen $^1/_{556}$; dagegen zum Sieden erhitzt gab sie sofort einen reichlichen Niederschlag und enthielt, nach einigen Minuten filtrirt, $^1/_{457}$.

Vergleicht man diese Erscheinungen mit denen, welche leicht lösliche Salze darbieten, so fällt auf, wie wenig Einfluss auf das Verschwinden der Uebersättigung die Gegenwart eines Ueberschusses an krystallisirtem Salz ausübt; dies dürfte sich aber dadurch erklären, dass der Unterschied zwischen der Dichtigkeit einer normalen und einer übersättigten Lösung eines so schwerlöslichen Salzes wie der Gyps, ein sehr geringer ist und dass durch den Contact mit festem Salz nur eine sehr geringe Bewegung hervorgebracht wird und in Folge davon auch ein langsames Verschwinden des Uebersättigungs-Zustandes. (*Annales de Chimie et de Physique. 15. Serie. Februarheft 1874.*).

Cyrenäische Droguen.

In dem Berichte des Vice-Consuls Henderson über den Handelsverkehr zu Bengazi in der Regentschaft Tripolis kommen auch einige einheimische Erzeugnisse der Ebene Barka und Halbinsel Cyrenaica, welche er als ein herrliches fruchtbares Land schildert, vor. Für das werthvollste Product dieses Distrikts hält H. die von den Eingeborenen „drias“ genannte Pflanze, welche er bei einem Besuche der höheren Regionen der Cyrenaica im Herbste dort in grösster Menge antraf. Es scheint ihm fast gewiss, dass diese Pflanze identisch ist mit dem Silphium, aus welchem die Alten das bei ihnen als ein Mittel gegen fast jede Krankheit geschätzt und eine Zeit lang mit Gold aufgewogene Laserpitium bereitet haben. H. bemerkt, die drias wirke meist tödtlich giftig, und sei namentlich den Kameelen und Pferden verderblich; sie besitze aber ohne Zweifel wunderbare medicinische Kräfte, denn, wie er sich selbst überzeugt habe, würden dadurch veraltete Schäden und Wunden binnen wenigen Tagen vollständig geheilt. Während des Frühlings 1872 hielt sich ein französischer Arzt längere Zeit in Cyrenaica auf, um die Pflanze zu sammeln, und nahm eine bedeutende Quantität davon mit nach Paris, wo sie bereits mit grossem Erfolge verwendet wird.

Drias ist Thapsia Silphium Viv. oder Laserpitium Derias Pacho, die man auch wohl nur als eine Varietät der in Südeuropa vorkommenden Thapsia garganica L. betrachtet hat. Was die Identität mit dem Silphium der Alten betrifft, so stimmt H. mit den meisten Autoren, welche

darüber geschrieben haben, überein. Lindley sagt in seiner „Flora medica“ (S. 53), es sei die einzige dort vorkommende Umbellifere, welche den auf cyrenäischen Münzen befindlichen Figuren ganz entspreche. Aber in einer Notiz von Oersted, wo das Silphium von einer dermalen unbekannten Art der Gattung Narthex abgeleitet ist, wird als einer der Gründe, warum es nicht Thapsia Silphium sein soll, angeführt, dass die berühmte Pflanze der Alten dem Rindvieh gut bekomme, während die drias giftig ist und oft auf Kameele tödtlich wirkt. Allein es ist sonderbar, dass Oersted nur von einer tödtlichen Wirkung auf Kameele spricht, was auch bei andern Autoren vorkommt, während wieder H. die tödtliche Wirkung auf Kameele und Pferde ausdehnt. Genau genommen, kann man jedoch keines dieser beiden Thiere zum Rindvieh (cattle) zählen. Dem sei nun wie ihm wolle, so besteht nur wenig Zweifel, dass drias eine Pflanze von äusserst kräftigen Eigenschaften ist, und daher mehr Beachtung verdient, als ihr bisher geschenkt worden.

Zu den übrigen einheimischen Erzeugnissen von Barka und Cyrenaica gehören Olive, Dattel, Johannisbrot, Wachholder, Ceder, Arbutus, Cypresse, Feige, Myrte nebst zahlreichen nützlichen, immergrünen Sträuchern, von denen einer, „Baturne“ genannt, arzneilich gebräuchliche Beeren liefert. Das dortige Klima ist eins der besten der Welt — trocken, gesund stärkend — und für Lungenkranke demjenigen von Madeira noch vorzuziehen. *Wttst.*

Ueber den Tolubalsam.

Behandelt man nach R. Carles diesen Balsam mit kochendem Wasser und lässt dann erkalten, so scheidet sich eine reichliche Krystallisation aus, deren Natur verschieden gedeutet worden ist. Nach Guibourt besteht dieselbe aus Benzoësäure und Zimmtsäure. Kopp giebt als Bestandtheile des Balsams Harz, flüchtiges Oel, Cinnamein und Zimmtsäure an. Scharling behauptet, der Balsam enthalte freie Benzoësäure. Auch Riche ist dieser Ansicht, während Pelouze und Frémy nur Zimmtsäure gefunden haben. Girardin bezeichnet als Bestandtheile des Tolubalsams und des festen Perubalsams Benzoësäure und Zimmtsäure. Endlich geben noch Littré und Robin an, der Balsam enthalte viel Benzoësäure und wenig Zimmtsäure.

Carles hielt es unter diesen Umständen für nöthig, eine neue Untersuchung darüber anzustellen, welche zu dem Resultate führte, dass sowohl der harte wie auch der weiche Tolubalsam kein Gemenge von 2 Säuren, sondern nur allein Zimmtsäure enthält. (*Journ. de Pharm. et de Chim. Febr. 1874. XIX. 112.*). *Wttst.*

Der Name Viscum quercinum

ist ein übertragener, ursprünglich bedeutet er den südeuropäischen Schmarotzer, Loranthus europaeus, der fast nur auf Eichen wächst und längst schon gegen Epilepsie gebraucht worden. Es wird nun behauptet, Viscum album komme, trotz ihres Namens Viscum quercinum, nie auf Eichen vor, andrerseits, dass dieselbe auch auf Eichen vorkommen müsse und ist diese Differenz Gegenstand einer interessanten Wette geworden. Professor Koch in Berlin hält die Frage für interessant und wichtig genug, dass er diejenigen ersucht, welche Mistel auf Eichen gefunden, ihm den betreffenden Ast zukommen zu lassen. (*Verhandl. d. Vereins z. Beförderung d. Gartenbaues z. Berlin*). *Hbg.*

Wirkung des Sonnenlichtes auf das Olivenöl.

Nach L. Moschini genügt ein Monat, um das Oel unter dem Einfluss des Sonnenlichtes ganz zu entfärben, ohne dass eine Aenderung des spec. Gew. erfolgt. Wird so entfärbtes Oel mit Schwefelsäure behandelt, färbt es sich nicht grünlich, sondern rothgelb; mit Salpetersäure oder kaustischer Soda behandelt, nimmt es eine weissliche Färbung an. Wird das Oel in offenem Gefässe ausgesetzt, so behält es auch nach einem Monat die Fähigkeit, sich unter dem Einfluss von Salpetersäuredämpfen zu verdichten; nach dreimonatlicher Einwirkung bleibt das entfärbte Oel flüssig, auch unter Einwirkung einer mit Salpetersäuredämpfen geschwängerten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Das vom Sonnenlicht entfärbte Oel reagirt stark sauer, hat leicht ranzigen Geruch und Geschmack und löst das Anilinroth leicht auf, wobei es sich intensiv färbt. Daraus folgt, dass Olivenöl vermittelst der Salpetersäure, Schwefelsäure und Aetznatron

nur wenn es sich im Normalzustande befindet, von andern Sorten unterschieden werden kann, dass die von Jacobson zur Ermittelung freier Fettsäuren in gefälschtem Oele empfohlene Anwendung des Anilinroths dazu führen könnte, ein Oel für verfälscht zu halten, das durch Sonnenlicht etwas ranzig geworden ist. Das Olivenöl im Normalzustande enthält in Lösung einen gelblichen Stoff, den die Säuren grün färben und den das Sonnenlicht zersetzt, so dass er weder gegen Säuren noch gegen Aetznatron reagirt. Ausserdem bilden sich unter dem vereinigten Einfluss des Sonnenlichtes und Sauerstoffs ungebundene Säuren und das Oleïn nimmt eine der Grundeigenschaften des Elaidins an. (*Landwirthschaftl. Versuchsstation XV, 1. Zeitschr. f. die gesammt. Naturwissensch. v. Giebel. Neue Folge 1873. Bd. VII. p. 416.*). *C. Sch.*

Indisches Rosenöl.

In Ghazepoore bereitet man dasselbe, indem man das concentrirte Rosenwasser über Nacht in einem mit Gaze bedeckten Kupfergefäss stehen lässt und das am Morgen auf der Oberfläche ausgeschiedene Oel mit einer Taubenfeder abnimmt. Das zurückbleibende Wasser wird über frische Rosen destillirt und die Operation 8 — 9 mal wiederholt.

Zur Bereitung des gewöhnlich in den Bazars feilgebotenen Rosenöls mischt man mit den Rosen fein gepulvertes Sandelholz, verfährt übrigens wie oben (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Nr. 189. Febr. 1874. p. 631.*). *Wp.*

Oleum Portugallo.

Der grösste Theil des Oels (97,2 Proc.) destillirt nach Wright unter 180°, ein Oxydationsproduct $C^{10}H^{16}O$ siedet bei nahe 220°, und hinterbleibt ein nicht flüchtiges weiches Harz von der empirischen Formel $C^{20}H^{20}O^3$, gemischt mit einem andern Oxydationsproduct $C^{40}H^{64}O^5$, von welchem ein Theil bei 240 bis 250° überdestillirt.

Der Körper $C^{10}H^{16}O$ wird durch Hitze zu einer isomeren Flüssigkeit von höherm Siedepunkt und zuletzt zu einem nicht flüchtigen Harz mit derselben Zusammensetzung. In

dieser Beziehung ähnt er einer analogen, vielleicht identischen Substanz im Oel der Muskatnuss.

Der unter 180° siedende Theil giebt bei Destillation über Natrium einen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ (Hesperidin), der constant bei 178° siedet und eine homogene Substanz zu sein scheint, wenigstens war keine Spur von Cymen ($C^{10}H^{14}$) aufzufinden, wie es unter denselben Verhältnissen bei Terpentinöl und Muskatöl der Fall ist.

Giebt man zu Hesperidin vorsichtig 2 Aeq. Brom., so entsteht unter Hitzeentwicklung eine Verbindung, es beginnt Destillation, bei welcher erhalten werden Bromwasserstoffsäure und Cymen:

$$C^{10}H^{16}Br^2 = 2HBr + C^{10}H^{14}.$$

Das so entstandene Cymen ist mit dem des Kümmelöls identisch und auch mit dem des Kamphers, giebt bei Oxydation Terephthalsäure und Essigsäure ohne Beimengung von Isophthalsäure oder höhern Homologen der Essigsäure; das Hesperidin, in gleicher Weise oxydirt, giebt Essigsäure ohne Spur von Terephthalsäure.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Hesperidin ist sehr energisch: es entstehen rothe Säuredämpfe, Kohlendioxyd, Oxalsäure und ein neuer Körper, Hespersäure. Letztere giebt ein in Wasser unlösliches Bleisalz; ein lösliches Kalksalz, das durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt wird; ein in Wasser lösliches Barytsalz. Die Säure wird erhalten, wenn man das gereinigte Kalksalz mit Schwefelsäure und Aether behandelt. Nach Verdunstung des Aethers hinterbleibt die Säure als eine honigähnliche Masse, die allmählig krystallisirt. Sie ist sechsbasisch und $= C^{20}H^{26}O^{17}$, $2H^2O$, das Wasser verliert sie bei 100°.

Jodwasserstoffsäure bildet mit Hesperidin eine flüssige Verbindung, die durch Destillation theilweise zersetzt wird. Durch die vereinte Wirkung von Phosphor und Jodwasserstoffsäure dem Hesperidin Wasserstoff zuzufügen gelang nicht, es entstand nur eine bei 250° siedende Polymere. (*Pharm. Journ. and Trans. — American Journal of Pharm. Vol. XLV. 4 th. Ser. Vol. III. 1873. pag. 545.*). *R.*

Antimonterchlorid als Reagens für Oele.

Alle Chemiker, welche Gelegenheit gehabt haben, sich selbst mit der Untersuchung und Prüfung von Oelen zu beschäftigen, müssen zugeben, dass dieselbe noch viel zu

wünschen übrig lässt und dass wir daher noch einer grösseren Zahl characteristischer Reagentien dafür bedürfen. Wünschend zur Erreichung dieses Zweckes etwas beizutragen, experimentirte Isidor Walz anfangs mit dem wasserfreien Zinnchloride, stand aber bald wieder davon ab, weil der daraus aufsteigende starke Dampf den Experimentator sehr belästigt. Dabei beobachtete er u. A., dass das wasserfreie Zinnchlorid in Benzin vollständig löslich ist; diese Lösung nimmt nach und nach eine rothbraune Farbe an, verharzt zum Theil, und setzt grosse nadelförmige Krystalle ab.

Hierauf versuchte er das Antimonterchlorid von 1,345 spec. Gewicht, stiess aber insofern auf Hindernisse, als diese Solution sich mit den Oelen nicht gehörig vermischen liess. Besser gelang diess, nachdem die Solution im Wasserbade zum Syrup verdunstet worden war. Es gab nun mit allen in Arbeit genommenen Oelen, sowohl thierischen, als vegetabilischen, ätherischen und petroleumartigen, Reactionen. Die Versuche wurden jedesmal so angestellt, dass man zu in einer Proberöhre befindlichen 2 bis 3 CC. des Oeles einige Tropfen des Reagens setzte und dann schüttelte.

Thierische und vegetabilische Oele werden dadurch im Allgemeinen rasch verdunkelt mit Uebergängen in Roth, Grün und schmutzig Braun, häufig unter gleichzeitiger Erhitzung und Verdickung bis zum Klebrigwerden und zuweilen bis zum Festwerden. Nach einiger Zeit lagert sich am Boden der Röhre eine Schicht Antimonchlorid von grünlich gelber Farbe ab. Die in diese Kategorie gehörenden Fette sind das Rapsöl, Mohnöl, Talg, Klauenfett und Walrath. Mit folgenden Oelen wurden characteristische Reactionen erhalten:

1) Olivenöl (drei Sorten). Weissliche Emulsion, welche rasch in helles, dann dunkeles Grün überging. Keine merkliche Erhöhung der Temperatur.

2) Baumwollensamenöl (zwei Sorten). Chokoladenbraun, unter beträchtlicher Erhitzung. Die eine Sorte wurde binnen wenigen Minuten so steif, dass man das Glas noch warm umkehren konnte, ohne dass etwas heraus lief.

3) Klauenfett. Blassroth, dann dunkler und dicker. Erhöhung der Temperatur.

4) Harzöl. Purpurroth, allmählig dunkler, aber den purpurnen Ton beibehaltend.

Von den Petroleum-Sorten versuchte ich das Gasolen, Benzin und Kerosen. Nach dem Schütteln bildeten sich zwei Schichten. Ein Theil des Oeles wurde verharzt, das Harz

haftete an der Wand des Glases als dünner, eigenthümlich gefärbter, blaugrünpurpurner Ueberzug. Die untere Schicht sah hellroth aus. Hieraus ergiebt sich, dass das Antimonterchlorid ein gutes Reagens auf die Petroleum-Sorten ist.

Mit Terpenthinöl entstand eine sehr heftige Reaction, unter starker Erhitzung und Ausscheidung einer gelblichen harzigen Masse. (*American Chemist. Nov. 1873.*). *Wttst.*

Anthelminthische Eigenschaft der Arekanuss.

Nach Beobachtungen von Ch. Andrews bedienen sich die Eingeborenen in Vorder-Indien der gepulverten Arekanuss als eines sehr wirksamen wurmtreibenden Mittels. Man nimmt das Pulver, nach vorgängigem 12 bis 14 stündigem Fasten, theelöffelweise entweder in Form eines mit Butter bereiteten Bolus oder noch besser in Milch suspendirt. Nach etwa einer Stunde stellt sich die Wirkung ein, und sie erstreckt sich nicht bloss auf gewöhnliche, sondern auch auf Bandwürmer. Ferner werden ausser Menschen auch Hunde dadurch von Würmern befreiet. (*Pharm. Journ. and Transact., Febr. 1874, p. 649.*). *Wttst.*

Eisenfeilspäne im Thee.

Ein in Thee gesteckter Magnet zieht metallische Partikeln an, die man für den Thee betrüglich zugesetzte Eisenfeilspäne ansieht. Treffey berichtet, dass dies nicht Eisenfeilspäne seien, sondern titanhaltiger Eisensand, der in China sehr häufig ist, den feuchten Blättern anfliegt und beim Trocknen daran haften bleibt. Bird hat aus diesen im Thee gefundenen Eisen Theilchen von Glimmer und Quarz ausgeschieden. (*Pharm Journ. and Trans. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVI. 4 th. Ser. Vol. IV. 1874. pag. 34.*). *R.*

Asche des Thee's.

Es besteht kein Zweifel darüber, dass Thee bisweilen mit Eisenfeilspänen oder andern Eisenpräparaten verfälscht

wird, und wenn Analytiker im Thee Eisen finden, so hat gewiss in manchen Fällen eine Verfälschung stattgefunden. Aber die Asche von echtem Thee enthält immer eine nicht unbeträchtliche Menge Eisen. Zöller (Liebig's Annalen, Mai 1871) findet in der Theeasche 4,38 Proc. Eisen, und dieser Thee war unbezweifelt nicht verfälscht, da er von persönlichen Freunden Liebig's herrührte, die zugleich Besitzer von Theeplantagen waren. Es erhellt daraus, dass das qualitative Auffinden von Eisen in der Theeasche noch keine Verfälschung annehmen lässt.

Es ist überhaupt wichtig, die Aschenmenge der verschiedenen Thees festzustellen. Zöller fand bei echtem Thee 5,63 Proc. Asche. Wanklyn findet, dass die Thees des Handels ziemlich gleiche Resultate geben. Es giebt lufttrockner Thee im Durchschnitt 5,92 Proc. Asche. Die Asche von schon gebrauchtem Thee ist natürlich an löslichen Bestandtheilen, wie Alkalien, ärmer; in solcher Asche fand Zöller 9,53 Proc. Eisenoxyd.

Für practische Zwecke würde eine vollständige Aschenanalyse zu umständlich sein, es würde die Feststellung des relativen Verhältnisses zwischen löslichen und unlöslichen Bestandtheilen genügen. So fand Wanklyn den Procentgehalt an Asche der trocknen Blätter vor.

	Gesammte Aschenmenge.	Löslich in Wasser.	Unlöslich in Wasser.
Gewöhnlicher Thee	5,92	3,55	2,37
Paraguaythee	6,28	4,22	2,06
Buche	4,52	2,00	2,52
Brombeere	4,53	1,84	2,69
Himbeere	7,84	1,72	6,12
Hagedorn	8,05	3,78	4,27
Weide	9,34	4,16	5,18
Pflaume	9,90	5,66	4,24
Holunder	10,67	3,19	7,48
Stachelbeere	13,50	7,83	5,67

Es könnte also nur die Asche von Paraguaythee für Asche von echtem Thee gehalten werden, doch enthält dieselbe mehr lösliche Bestandtheile, die Asche von Buche und Brombeere enthält wieder zu wenig lösliche Stoffe, um für Theeasche gehalten werden zu können.

Wanklyn verwendet zu der leicht erfolgenden Einäscherung 2 g. trockne Blätter, die in einer kleinen Platinschale verbrannt werden. Wenn die Asche grau ist, wird

erkalten gelassen und gewogen. Die Asche wird dann mit etwas Wasser zum Sieden erhitzt, die Lösung filtrirt und zur Trockne verdampft, der Rückstand wird geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Man erhält so totale Aschenmenge, lösliche Asche und aus der Differenz die unlösliche Asche.

Sand findet sich oft im Thee, bleibt natürlich bei den unlöslichen Bestandtheilen zurück und löst sich nicht bei der Behandlung mit Salzsäure, denn die in Wasser nicht lösliche Theeasche löst sich vollständig in dieser Säure. (*Chem. News. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLV. 4 th. Ser. Vol. III. 1873. p. 551 seq.*). *R.*

Zur eleganten Arzneiverordnung.

Dr. E. H. Richter empfiehlt kohlensaures destillirtes Wasser als Vehikel für salzige, übelschmeckende oder ekelerregende Arzneimittel z. B. Chloralhydrat, Bromkalium, Tartar. boraxat. etc. anzuwenden. (*Schmidt'sche Jahrb. Bd. 154. Heft 3. Medic. chirurg. Rundschau XIV. Neue Folge IV. Jahrg. III. Band. pag. 499.*). *C. Sch.*

Getrocknetes Fleisch für medicinische Zwecke

wird nach Dannecy bereitet, indem man frisches Fleisch fein zerschneidet, auf Leinwand ausgebreitet in einem Luftstrom schnell trocknet und zerreibt. Das braune Pulver ist fast geruchlos und hat einen schwach salzigen Geschmack. Es wird von Patienten gern eingenommen, entweder auf Brod gestrichen, oder ein Theelöffel voll in eine Tasse Bouillon oder Suppe gerührt; von Kindern, wenn in Biscuits gebacken. (*Bullet. Génér. de Thérap. — American Journal of Pharmacy 1873. Vol. XLV. 4 th. Ser. Vol. III. pag. 397.*). *R.*

Verunreinigung von Sublimat.

Bultot traf einen Sublimat an, der beim Lösen in Wasser, Aether und Alkohol einen gelben Rückstand liess, während die letzten zwei Lösungen eine röthliche Farbe

hatten. Weitere Prüfung ergab, dass der Sublimat wahrscheinlich dargestellt war aus den flüssigen Rückständen der Anilinfarben-Fabrication. (*Archives Medicales. — American Journal of Pharmacy. 1873. Vol. XLV. 4 th. Ser. Vol. III. pag. 397.*). *R.*

Kalk-Glycerit gegen Verbrennungen

empfiehlt De Breyne, um den Schmerz zu lindern und die Entzündung zu verhindern oder zu beschränken. Es wird dargestellt aus 1 Theil frisch gelöschtem Kalk, 5 Th. Glycerin, 1 Th. Chlorwasserstoffäther. (*L'union Pharm. — American Journal of Pharmacy. 1873. Vol. XLV. 4 th. Ser. Vol. III. pag. 397.*). *R.*

C. Bücherschau.

Excursionsbuch, enthaltend praktische Anleitung zum Bestimmen der im deutschen Reich heimischen Phanerogamen, durch Holzschnitte erläutert. — Von Dr. Ernst Hallier, Professor der Botanik in Jena. — Jena, Mauke's Verlag (Hermann Dufft), 1874. —

Das vorliegende Büchlein empfiehlt sich durch den Namen des rühmlichst bekannten Herrn Verfassers schon von selbst. Und in diesem seinem neuesten Werke begrüssen wir den Versuch, die Pflanzengattungen nur nach dem natürlichen Systeme zu bestimmen, mit lebhafter Freude als einen floristischen Fortschritt von grosser Bedeutung. In der That, es ist verwunderlich, zu sehen, wie bei den rapiden Fortschritten aller Wissenschaften die systematische Botanik allein auf einem veralteten Standpunkte zurück geblieben ist, indem fast alle Floren und Handbücher zum Bestimmen der Gewächse, wenngleich das Material nach dem natürlichen Systeme geordnet ist, das Linné'sche beibehalten und als Schlüssel zur Bestimmung der Gattung benutzt haben. Der Anfänger, der eine unbekannte Pflanze gefunden, hat nun nichts Eiligeres zu thun, als die Classe aufzusuchen, in welche die Pflanze gehört, und wird sich mit dem natürlichen Systeme nie ganz vertraut machen. Dass nun die Bestimmung nach letzterem nicht nur möglich, sondern auch sogar leichter ist, das zeigt uns der Herr Verfasser in seinem Excursionsbuch, welches gleichsam in 3 Abschnitte zerfällt. Der erste (S. 1—22) bringt eine Einleitung in das natürliche System der Gewächse; in kurzen Umrissen entwickelt uns der Herr Verf. eine streng logische Uebersicht über das gesammte Pflanzenreich und giebt dann eine kurze, scharfe Characteristik

der einzelnen Familien der Phanerogamen, durch von ihm selbst nach der Natur gezeichnete Abbildungen veranschaulicht. — Der 2. Abschnitt (S. 23—25) enthält eine Tafel zur Bestimmung der natürlichen Familie, mit den Loranthaceen beginnend und mit den Compositen schliessend. — Der 3. Abschnitt (S. 36—288) ist der Bestimmung innerhalb der einzelnen Familien gewidmet. Es werden in jeder derselben erst die Gattungen, dann die Arten beschrieben. Die für den Anfänger schwierigeren Familien, die Orchideen, Cyperaceen, Gramineen, Cruciferen, sind mit besonderer Sorgfalt behandelt und durch ganz vorzügliche Analysen der Blüthentheile zum Verständniss gebracht. —

Im Grossen und Ganzen schliesst sich die Nomenclatur an die von Koch an; die Synonyme sind weggelassen, Bastarde nur erwähnt, nicht beschrieben, die Varietäten fehlen gänzlich. Ref. kann nicht umhin, das Fehlen der Varietäten zu bedauern, namentlich solcher interessanter, wie z. B. bei Alisma, bei Juncus, bei Nymphaea, bei Mentha, u. s. w. Jedenfalls hat der Herr Verfasser den Rahmen seines Buches so eng als nur möglich ziehen wollen, wie es für ein „Excursionsbuch" ganz zweckmässig erscheint. So sind auch die Diagnosen äusserst kurz, so kurz, dass Merkmale von untergeordneter Bedeutung, wie z. B. die Farbe der Blume (z. B. Cephalanthera!), nicht in Betracht kommen. Auch die Standortsangabe beschränkt sich meist nur auf allgemeine Angaben, selten, dass bei grossen Seltenheiten das Land oder die Stadt namhaft gemacht werden. Es wäre indessen wünschenswerth, wenn bei solchen Bürgern der deutschen Flora, deren Vorkommen auf eine einzige Localität beschränkt ist, z. B. bei Carex globularis L., anstatt der Bezeichnung „äusserst selten" gleich die Localität („Tilsit") genannt würde. — Zu den einzelnen im Buche beschriebenen Arten erlaubt sich Ref. folgende Bemerkungen: Carex evoluta Htm. ist, nach Garcke, ein Bastard zwischen C. filiformis und C. riparia. Alopecurus fulvus Sm., als Varietät zu A. geniculatus gezogen, hält Ref. mit den meisten Floristen für eine gute Art; ebenso Panicum ciliare Retz., das zu P. sanguinale gezogen wird. Polygala amara L. hat Ref. nie auf trocknen, sondern stets auf feuchten, sogar sumpfigen Wiesen angetroffen. — Orobanche Cirsii Fr. ist, nach Garcke, mit O. procera Koch identisch. — Lamium intermedium Fr. und L. hybridum Vill., als Bastarde betrachtet, werden von den meisten Autoren noch als selbstständige Arten angesehen. — Dagegen wäre Medicago falcata L. vielleicht besser mit M. sativa L. zu vereinigen gewesen, nach dem Vorgange Urban's, in seinem „Prodromus einer Monographie der Gattung Medicago, Berlin 1873." —

Bei Epilobium obscurum muss der Autorname Reichenbach, nicht Schreber heissen; E. obscurum Schreb. ist mit E. tetragonum L. identisch. —

Was nun die Artenzahl der in dem Excursionsbuch beschriebenen Pflanzen anbetrifft, so ist dieselbe, im Vergleiche mit Garcke's „Flora von Nord- und Mitteldeutschland, 11. Auflage, 1873," eine auffallend geringe. Während letzteres Buch 2148 Species beschreibt, beträgt die Zahl der im Excursionsbuch beschriebenen Arten, für das ganze deutsche Reich nur 1981! Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass Garcke noch eine gewisse Anzahl Pflanzen aus Böhmen aufgenommen hat, welche bereits in den ersten Auflagen seiner Flora enthalten waren, die aber seit 1866 nicht mehr zum Gebiete zu zählen sind; ferner, dass die artenreiche Gattung Rubus im Excursionsbuch noch im Sinne Koch's behandelt, also auf nur 5 Arten reducirt ist; endlich, dass Garcke neben den einheimi-

schen auch alle in grösserer Menge cultivirter Gewächse aufgezählt hat. Dennoch aber müsste, von diesen 3 Punkten auch abgesehen, bei der ungleich grösseren Ausdehnung des Florengebietes, das auch das Elsass, ganz Süddeutschland bis nach Oberbaiern und zu den Algäuer Alpen umschliesst, die Zahl der im Excursionsbuch beschriebenen Pflanzen der von Garcke's Flora mindestens gleichkommen, wenn nicht gar sie übertreffen. Ref. hat das vorliegende Material einer sorgfältigen Prüfung unterzogen, und dabei gefunden, dass schon bei den Culturgewächsen sich der Herr Verf. in der Aufnahme derselben nicht consequent geblieben ist. So fehlt z. B. Papaver somniferum L., während Polygonum Fagopyrum und Solanum tuberosum aufgenommen wurden. Ocymum basilicum L. wird „als Küchengewächs cultivirt" aufgenommen; dagegen sind andere, und wie Ref. meint, weit gebräuchlichere Küchenkräuter, wie Lepidium sativum, Artemisia Dracunculus, Lactuca sativa, Tragopogon porrifolius, u. s. w. weggelassen worden. — Aehnliche Inconsequenzen finden wir bei den sogenannten „eingewanderten" Pflanzen. So sind Galinsoga parviflora, Helminthia echioides, Chenopodium ambrosioides aufgenommen, während Centaurea solstitialis L., Aster leucanthemus Desf., A. parviflorus Nees fehlen. Auch die in Norddeutschland immer grössere Verbreitung gewinnende Elodea canadensis Rich. et Michx. ist ausgeschlossen!

Unter den wildwachsenden Arten sind einige Proletarier der deutschen Flora, wie Chenopodium Vulvaria L., Epilobium roseum Schreb. wohl nur übersehen worden; doch ist gerade die Gattung Epilobium am wenigsten vollständig! Und die neuerdings in Schlesien so gründlich studirten Hieracium-Arten sind nicht berücksichtigt worden. — Endlich fehlen in dem Excursionsbuch noch eine nicht unbeträchtliche Anzahl im deutschen Reiche wildwachsender Pflanzen, mehr oder weniger seltener, zum Theil neu aufgestellter oder erst in den letzten Jahren im Gebiete entdeckter Arten, von denen ein nicht geringer Bruchtheil dem bairischen Hochlande angehört. Ref. hat mit Hülfe der einschlägigen Litteratur und seines ziemlich reichhaltigen Herbars, das gerade mit Alpenpflanzen aus den bairischen Gebirgen durch den trefflichen schlesischen botan. Tauschverein neuerdings reichlich versehen worden, die Zusammenstellung gemacht und giebt sie, gleichsam als Ergänzung zu obigem Excursionsbuch, wie folgt:

Potamogeton decipiens Nolte (Schlesien, Norddeutschland), mucronatus Schrad. (in Norddeutschland häufig); Gagea bohemica Schult. (Magdeburg!); Allium suaveolens Jacq. (Oberbaiern, Schwaben), Schoenoprasum L. (wild nicht nur in den Alpen, sondern auch am Mosel-, Rhein- und Elbufer); Luzula lutea DC. (Südbaiern); Gymnadenia cucullata Rich. (Cranz in Preussen); Carex Buckii Wimm. (Schlesien, etc.), secalina Whlbg. (Erfurt, Halle); Eriophorum Scheuchzeri Hppe. (Südbaiern); Anthoxanthum Puelii Lecq. u. Lam. (nach Exemplaren, die Ref. aus Frankreich erhielt, wohl nur eine schwache Art!); Alopecurus nigricans Horn. (Ostseeküste; Dresden); Lasiagrostis Calamagrostis Lk. (Südbaiern); Melica nebrodensis Parlat. (Thüringen, etc. schwerlich eine gute Art!); Festuca pumila Vill. (Algäu!); Bromus squarrosus L. (nach Koch in Oberbaden); Glyceria remota Fr. (bei Wehlau in Preussen), nemoralis Uechtr. et Koern. (Preussen, Pommern, Posen, Schlesien); Chenopodium Botrys L.; Atriplex nitens Schk., oblongifolia W. K. (Sachsen, etc.); Rumex sanguineus L.; Salix rosmarinifolia L., Donniana Sm. (Schlesien, Norddeutschland, etc.); Aconitum paniculatum Lam. (Südbaiern); Daphne striata Tratt.

(Baiern); Thesium rostratum M. K. (München!); Papaver alpinum L. (Südbaiern); Arabis ciliata R. Br. (Südbaiern); Nasturtium pyrenaicum R. Br. (Elbthal); Barbarea intermedia Bor. (Rheinthal, Mecklenburg); Thlaspi rotundifolium Gaud. (Südbaiern); Erucastrum incanum Koch. (Oberbaden, Elsass); Silene Saxifraga L. (Südbaiern); Cherleria sedoides L. (Südbaiern); Arenaria graminifolia Schrad. (nur bei Lyck in Ostpreussen!), ciliata L. (Südbaiern); Herniaria incana Lk. (nur auf der Mainspitze); Montia lamprosperma Cham. (Westpreussen und Pommern); Viola calcarata L. (bairische Alpen, nach Koch); Euphorbia virgata W. K. (Nördlingen!); Gentiana purpurea L. (Südbaiern); Veronica urticifolia L. (München, Algäu), austriaca L. (Bromberg, Thorn), aphylla L. (Südbaiern), saxatilis Jacq. (desgleichen); Pedicularis verticillata L. (Südbaiern); Alectorolophus angustifolius Gmel. (Schlesien, Harz, Coblenz); Euphrasia verna Bellardi (Nord- und Ostseeufer; nach Koch nur eine Form der E. Odontites L., von Garcke aber wieder zur selbstständigen Art erhoben); Elssholzia Patrini Gke. (Norddeutschland); Mentha nepetoides Lej.; Betonica Alopecurus L. (Südbaiern); Statice purpurea Koch (Würtemberg); Utricularia Bremii Heer (Wetterau); Androsace lactea L. (Südbaiern); Dorycnium suffruticosum Vill. (Baiern); Phaca australis L. (Südbaiern); Oxytropis cyanea Biebst. (Südbaiern); Lathyrus heterophyllus L., palustris L.; Orobus albus L. (Würtemberg, nach Koch!); Geum montanum L. (Riesengebirge), reptans L. (Südbaiern); Potentilla mixta Nolte (Schlesien, Sachsen, etc.), splendens Ramond (Sobernheim); Rosa coriifolia Fr. (Hamburg, Wrietzen); Sorbus latifolia Pers. (ist ebenso gut aufzunehmen, wie S. hybrida aufgenommen ist; Garcke betrachtet übrigens beide Arten als Bastarde); Sedum atratum L. (Südbaiern); Saxifraga aspera L., stenopetala Gaud., androsacea L. (sämmtliche in Oberbaiern!); Epilobium montanum L., lanceolatum Seb. et Maur. (Niederrhein, Westfalen), anagallidifolium Lmk. (= alpinum Auct., Schlesien), nutans Schmidt (sächs. Erzgebirge, Sudeten); Astrantia bavarica F. Schultz (Oberbaiern); Bupleurum ranunculoides L. (desgleichen); Oenanthe peucedanifolia (Rheinprovinz); Athamanta cretensis L. (Südbaiern); Gaya simplex Gaud. (daselbst); Heracleum asperum M. B. (Algäu); Anthriscus nitida Gke. (Riesengebirge, Harz und massenhaft im Rhöngebirge von Ref. beobachtet!); Chaerophyllum Villarsii Koch (Südbaiern); Myrrhis odorata Scop. (so gut Levisticum und Coriandrum aufgenommen sind, darf auch diese schöne Dolde nicht fehlen!); Lonicera coerulea L. (Südbaiern); Campanula Erinus L. (Oberelsass, nach Koch); Phyteuma hemisphaericum L. (Südbaiern); Valeriana simplicifolia Kab. (häufig in Schlesien!), saxatilis L. (Südbaiern); Adenostyles alpina Bl. et Fing. (daselbst); Homogyne discolor Cass. (daselbst); Petasites niveus Baumg. (München); Erigeron alpinus L., glabratus Hppe. et Koch., uniflorus L. (sämmtliche in Südbaiern!); Senecio erraticus Bertol. (Oberschlesien, Posen, etc.), Fuchsii Gmel. (scheint vom Herrn Verf. mit S. nemorensis vereinigt zu sein, wird indessen von den meisten Floristen als Art aufrecht erhalten), cordatus Koch, lyratifolius Rchbch. (beide in Südbaiern); Xanthium strumarium L., italicum Moretti (Hamburg, Schlesien, etc.); Bidens radiatus Thuill. (Schlesien, Dresden, Tilsit); Artemisia scoparia W. K. (Görlitz, Bromberg, etc.); Gnaphalium carpathicum Whlbg., Leontopodium L. (beide in Südbaiern); Achillea cartilaginea Ledeb.

(Königsberg in Preussen), macrophylla L. (Algäu), atrata L. (Südbaiern); Anthemis ruthenica M. B. (Dresden, Posen, etc.), alpina L. (Südbaiern); Matricaria discoidea DC. (dürfte mit demselben Rechte aufzunehmen sein, als Galinsoga aufgenommen wurde); Chrysanthemum alpinum L., coronopifolium Vill. (beide in Südbaiern); Doronicum Pardalianches L. (Moselthal, Hessen), austriacum Jacq. (in Schlesien nicht selten!); Lappa nemorosa Körnicke; Jurinea cyanoides Rchbch. (Rheinhessen, Schweinfurt, Thüringen, etc.; Leontodon Taraxaci Lois. (Südbaiern); Chondrilla prenanthoides Vill. (Baiern); Mulgedium alpinum Cass. (ausser an den bekannten Standorten auch im Rhöngebirge in Menge!), Plumieri DC. (Vogesen); Crepis aurea Cass. (Algäu), grandiflora Tsch. (Riesengebirge, Südbaiern); Hieracium setigerum Tsch., floribundum Wim. et Grab. (Preussen, Harz, Thüringen), nigrescens Willd., pallidifolium Kaf, sudeticum Stbg., bohemicum Fr., atratum Fr. (sämmtliche im Riesengebirge!), caesium Fr. (Rheinthal, Harz, Thüringen), Wimmeri Uecht. (Riesengebirge), subdolum Jord. (Schlesien, Thüringen, Harz, Franken), ramosum W. K. (Hannover, Spessart, Coblenz, etc.), crocatum Fr. (Riesengebirge), gothicum Fr. (Riesengebirge), glabratum Hoppe (Algäu).

Unser Referat ist zu Ende. — Wir sind weit entfernt, den hohen wissenschaftlichen Werth des Excursionsbuchs durch obige Zusammenstellung der darin fehlenden Arten etwa schmälern zu wollen. Es kommt, unseres Erachtens, bei einer Flora, die eine möglichst praktische Anleitung zum Bestimmen der Pflanzen geben soll, nicht darauf an, wie viele Arten sie beschreibt, sondern darauf, wie dieselben beschrieben sind, wie die Methode der Untersuchung ist, die sie einschlägt. Und so wollen wir nochmals allen Jüngern der system. Botanik, welche mit wissenschaftlicher Gründlichkeit die Flora ihrer Heimath kennen lernen wollen, das Excursionsbuch bestens empfohlen haben und wünschen ihm die weiteste Verbreitung. Ebenso wünschen wir, der geehrte Herr Verfasser wolle in einer neuen Auflage die noch fehlenden Arten hinzuziehen, und durch Beigabe eines Inhaltsverzeichnisses den Werth des Buches noch erhöhen. —

Geisa, Anfang November 1874. *A. Geheeb.*

Die chemischen Reactionen der wichtigsten organischen und unorganischen Stoffe. Tabellen in alphabetischer Ordnung zum Gebrauche bei Arbeiten im Laboratorio. Von Dr. phil. Gustav Heppe. Leipzig, Verlag von Ch. E. Kollmann. 1874.

Jeder häufig mit qualitativen Analysen beschäftigte Chemiker wird bisher ein Hülfsbuch vermisst haben, welches ihm die wichtigsten Reactionen auch der organischen Verbindungen schnell und übersichtlich nachschlagen lässt. Die berühmten analytischen Werke von Rose, Fresenius u. A. behandeln dieses Thema nur sehr stiefmütterlich und geben fast nur die Reactionen unorganischer Stoffe. Wackenroder's analytische Tabellen näherten sich dem obigen Zweck schon mehr; jedoch muss man dem vorliegenden Werk den Ruhm lassen, die qualitative Analyse organischer Stoffe speciell zu seiner Aufgabe gemacht zu haben. Sehen wir von dem in der unorganischen Analyse beliebten systematischen Verfahren ab —

das allerdings für Anfänger unleugbare Vortheile besitzt -- so ist die Tabellarische und alphabetische Form gewiss die geeignetste für ein Nachschlagebuch. Allerdings setzt dessen Benutzung schon Vorkenntnisse in der analytischen organischen Chemie voraus, damit das Nachschlagen nicht ein blindes Herumtappen werde. Dürfte man in Bezug auf vorliegendes Werk und dessen practischen Werth noch einen Wunsch äussern, so wäre es der, dass bei jedem Stoff in einer besondern Rubrik diejenigen anderen Stoffe, resp. Verbindungen namhaft gemacht würden, welche in ihren Reactionen Aehnlichkeit zeigen. Es wäre dann die unterscheidende Reaction etwa durch gesperrte Schrift besonders zu betonen. — Das Ganze erscheint in Lieferungen, wovon bis jetzt 5 uns vorliegen bis zu „Glutin." Wir wünschen dem Werk einen gedeihlichen Fortgang und sprechen die Ueberzeugung aus, dass es bald das unentbehrliche Vademecum jedes grösseren Laboratoriums sein werde. *Schnauss.*

Compendium sämmtlicher Medicamente, sowie der technisch wichtigsten Gifte, Chemicalien, Droguen und Mineralien nach ihrer Abstammung, Zusammensetzung, Darstellung und Verwendung v. B. Kohlmann und A. v. Lösecke, Apotheker. Leipzig. 1874. A. Abel.

Das Werk soll dem Arzte, dem Apotheker, dem Kaufmann und Droguisten in den Fällen als Rathgeber dienen, in welchen er über die Abstammung oder das Vorkommen eines Rohproducts, über die Bereitung eines Präparats etc. im Unklaren ist.

An ein Werk, das auf ca. 450 Seiten beinahe 3000 Artikel umfasst, den Massstab wissenschaftlicher Kritik anzulegen, wäre ungerecht, für Studien ist dasselbe nicht geschrieben, dagegen ist es für die Praxis durch seine kurze knappe Darstellungsweise und weil es zugleich Chemie, Botanik, Pharmacognosie und Pharmacie enthält, als Handbuch zum Nachschlagen und wegen seiner bequemen Form als Vademecum wohl zu brauchen, wenn es auch an Reichhaltigkeit pharmaceutischer Recepte dem Hager nicht gleich kommt.

Bei jedem Präparat ist dessen Vorkommen, Darstellungsweise, Eigenschaften, Verfälschungen (bei seltenern auch deren Nachweisung), sowie seine Anwendung angegeben. Bei den Mineralien und Droguen ist deren Vorkommen, Charakteristik und Anwendung erwähnt; bei den letzteren wäre es für den Pharmaceuten wünschenswerth gewesen, die hie und da beigefügten Notizen über ihre Wirkung auf alle ausgedehnt zu sehen. Demjenigen, in dessen Officin homöopathische Mittel seltner vorkommen, werden die Erklärungen homöopathischer Bezeichnungen sehr willkommen sein. Besonders practisch ist die angefügte Tabelle über die wichtigsten Gegenmittel bei Vergiftungen, dieselbe dürfte sich wohl in jeder Officin nützlich erweisen. *Geissler.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

3. Band, 2. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Die Eisensäuerlinge von St. Moritz im Oberengadin.

Von Dr. Aug. Husemann, Prof. in Chur.

Im oberen Theile des wegen seiner grossen alpinen Schönheiten der heutigen Touristenwelt gut genug bekannten graubündnerischen Hochthals Engadin, der höchsten noch in zusammenhängenden Ortschaften bewohnten Landschaft Europa's, sprudeln in der Nähe des Dorfes St. Moritz zwei gas- und eisenreiche Säuerlinge, die in neuerer Zeit zu grosser Berühmtheit gelangt sind. Die qualitativ und quantitativ besonders günstige Mineralisation dieser Quellen, in Verbindung mit dem reinen und gesunden Alpenklima und den Vorzügen einer Lage, die mitten im Herzen der Alpenwelt dem Kurgast beinahe die freie Bewegung des Flachlandes gestattet, haben St. Moritz innerhalb des letzten Decenniums zu einem Weltkurort erhoben, für den alle Länder Europa's, ja selbst Amerika, allsommerlich ihr Contingent stellen.

Die eine der Quellen, die in jeder Minute gegen 60 Liter Wasser spendende und zur täglichen Speisung von mehr als 400 Bädern ausreichende grosse alte Quelle ist seit Jahrhunderten bekannt und als Heilquelle benutzt worden. Die erste zuverlässige Erwähnung derselben macht Paracelsus, der ihr in seinem Werke „de morbis tartareis" enthusiastisches Lob zollt. In der That erfreute sie sich im 16. Jahrhundert bei Schweizern und Italienern eines beträchtlichen Rufes und wurde viel besucht. Um das Jahr 1570 aber wurde sie durch

eine grosse Ueberschwemmung verschüttet und erst nach mehr als einem halben Jahrhundert wieder aufgefunden und der Vergessenheit entzogen. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts war der Kurort in relativ bedeutender Blüthe, aber später traten wiederum Zeiten des Verfalls ein, die erst mit dem Jahre 1852 ihr Ende erreichten, wo eine Gesellschaft die Quellen in Pacht nahm. Diese hat vor Allem die alte Quelle durch Neufassung in guten Stand gesetzt, sodann eine zweite, bis dahin unbenutzt gebliebene, die jetzige neue oder Paracelsus-Quelle, zum Gebrauch herangezogen, endlich die bis dahin höchst primitiven Logir- und Badeeinrichtungen mit den Ansprüchen der Gegenwart in Einklang gebracht und, unterstützt von dem nun auch erwachenden Unternehmungsgeist der Bürger von St. Moritz, jetzt allen Comfort geschaffen, welchen die in ganz erstaunlichen Verhältnissen sich steigernde Frequenz unabweislich forderte.

Die eben erwähnte, erst seit etwa 20 Jahren benutzte, aber seitdem wegen ihres etwas grösseren Gehalts an Eisen und Kohlensäure fast ausschliesslich als Trinkquelle dienende neue oder Paracelsus-Quelle, deren Wassermenge bedeutend hinter derjenigen der alten Quelle zurücksteht, entspringt aus einer Felswand am Fusse des Piz Rosatsch, die aus sogenanntem Juliergranit gebildet ist, einem Granit, der neben weissem oder röthlichen Orthoklas-Feldspath auch grünen Oligoklas enthält.

Ob die alte Quelle in der gleichen Gesteinsformation ihren Ursprung hat, ist fraglich. Bei ihrer Neufassung hat man die in der Tiefe angetroffene, alte, allem Anschein nach schon mehrere Jahrhunderte bestehende und aus einem grossen ausgehöhlten Baumstamme gebildete Fassung in so gut conservirtem Zustande angetroffen, dass man sie in der Hauptsache unverändert liess. Damit ist es ungewiss geblieben, ob das Wasser dem granitischen Gestein entspringt, oder dem darüber liegenden krystallinischen Schiefer, aus welchem der felsige Untergrund der ganzen Thalmulde des Oberengadins besteht.

Da die im Auftrage der oben erwähnten Gesellschaft von mir in jüngster Zeit ausgeführten neuen Analysen beider Quellen für mich zugleich die Veranlassung waren, eine alle für den Kurzweck wichtigen Momente behandelnde Schrift über St. Moritz zu veröffentlichen*), bei dieser Arbeit aber unter anderem auch die geschichtlichen Verhältnisse zu berücksichtigen waren, so mögen mir die Leser des Archivs gestatten, den Resultaten meiner eignen Analysen diejenigen meiner Vorgänger voranzuschicken. Sie erhalten dadurch ein recht anschauliches Beispiel von den Fortschritten der analytischen Chemie, das zugleich schlagend genug zeigt, wie man überhaupt niemals in den Ergebnissen der chemischen Analyse den vollkommen zutreffenden Ausdruck des mineralischen Gehalts der Heilquellen wird erblicken dürfen. Werden auch nicht solche Unterschiede hervortreten, wie sie zwischen den Analysen aus dem Ende des vorigen oder dem Anfang dieses Jahrhunderts und denen der Jetztzeit bestehen, so wird dennoch auch der gegenwärtige Standpunkt bald genug überholt sein, und was heute für richtig gilt, wird es der kommenden Generation nicht mehr sein.

Die älteste Notiz über den chemischen Gehalt des St. Moritzer Sauerwassers findet sich in einer Schrift des gelehrten italienischen Arztes Antonio Cesati vom Jahre 1674, aus der wir erfahren, dass dasselbe vorzüglich Vitriol, daneben Eisen, Kupfer, etwas Alaun und Schwefel enthalte. Im Jahre 1703 constatirte Professor und Canonicus J. J. Scheuchzer von Zürich darin einen beträchtlichen Gehalt an Vitriolum Martis. — Auch Andere sprechen später vom Eisengehalt des Wassers. Dagegen ist in der ersten quantitativen Analyse, die Apotheker Morell von Bern um 1788 ausführte,**) von diesem Bestandtheil keine Rede mehr. Nach Morell

*) Der Kurort St. Moritz und seine Eisensäuerlinge. Mit Ansicht, Karten und Tabellen. Gr. Oct. 150 S. Verlag von Hitz in Chur. 1874.

**) Morell, Chemische Untersuchung einiger Gesundbrunnen und Bäder der Schweiz. Bern, 1788.

enthalten 12 Unzen Wasser:

Kochsalz	$1\frac{1}{3}$ Gran.
Glaubersalz	$2\frac{3}{4}$ „
Bittererde	$\frac{3}{4}$ „
Kalkerde	3 „
Luftsäure (Kohlensäure)	$37\frac{1}{2}$ Cubikzoll.

Im Sommer 1822 unternahm Apotheker G. W. Capeller in Chur eine neue Untersuchung, die nun schon einen sehr bedeutenden Fortschritt aufweist.

Nach Capeller enthalten 16 Unzen Wasser der alten Quelle:

Schwefelsaur. Natron	2,43 Gran.
„ Kalk	0,30 „
Salzsaur. Natron	1,25 „
„ Kalk	0,02 „
„ Talkerde	0,08 „
Kohlensaur. Kalk	2,90 „
„ Talkerde	2,40 „
„ Eisenoxydul	0,32 „
Extractivstoff	0,01 „
Summe der festen Bestandtheile	9,71 Gran.
Kohlensäure	19,2 Paris. Cub.-Zoll.
Atmosphärische Luft	0,6 „ „ „

Zwei Jahre später analysirte Balard in Montpellier, der Entdecker des Broms, auf Veranlassung eines Engadiner Bürgers die alte Quelle.

Balard fand in 1 Liter des Wassers, also in etwa 1002 g.:

Chlornatrium	0,075 g.
Schwefelsaur. Natron	0,323 „
„ Kalk	0,011 „
Kohlensaur. Natron	0,136 „
„ Kalk	0,804 „
„ Magnesia	0,043 „
„ Eisenoxydul	0,162 „
Kieselsäure	0,070 „
Thonerde	0,021 „
Stickstoffhaltige organische Materie	0,028 „
Gesammtsumme d. festen Bestandtheile	1,673 g.

Kohlensäure	932,0 Cub.-Cent.
Stickstoff	42,1 „ „
Sauerstoff	7,5 „ „

Im Sommer 1853 führten dann v. Planta und Kekulé ihre bereits auf beide Quellen sich erstreckenden Untersuchungen aus, die bis jetzt maassgebend waren.

Hiernach enthalten 10000 g. Wasser

	der alten Quelle:	der neuen Quelle:
Chlornatrium	0,389 g.	0,404 g.
Schwefelsaur. Natron	2,723 „	3,481 „
„ Kali	0,164 „	0,205 „
Einf. kohlensaur. Natron	1,904 „	2,074 „
„ „ Kalk	7,264 „	8,911 „
„ „ Magnesia	1,254 „	1,583 „
„ „ Eisenoxydul	0,237 „	0,329 „
„ „ Manganoxydul	0,041 „	0,043 „
Kieselsäure	0,381 „	0,495 „
Phosphorsäure	0,004 „	0,006 „
Thonerde	0,003 „	0,004 „
Brom, Jod, Fluor	Spuren	Spuren
Summe der festen Bestandtheile	14,364 g.	17,535 g.
Freie und halbgebund. Kohlensäure bei 0° C. u 0,760 M. B.	15269 Cub.-Ct.	15642 Cub.-Ct.
Freie Kohlensäure bei 0° C. u. 0,760 M. B.	12871 „ „	12737 „ „
Stickstoff	37,2 „ „	nicht bestimmt
Sauerstoff	10,5 „ „	nicht bestimmt
Specifisches Gewicht	1,00215	1,00239
Temperatur der Quellen im Juli	5,6° Cels.	4,3° Cels.

Die der alten Quelle entströmenden Gasblasen enthielten in 1000 Cubikcentimetern:

Kohlensäure	980,25 Cub.-Cent.
Stickstoff	17,16 „ „
Sauerstoff	2,59 „ „

Zwanzig Jahre später, also im Sommer 1873 unternahm ich eine neue Untersuchung beider Quellen, namentlich auch desswegen, um zu erfahren, ob während dieser Zeit erhebliche Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Wässer stattgefunden hatten, und um den Einfluss kennen zu lernen, welchen Jahreszeit und Witterung auf ihren Gehalt ausüben.

Ueber die Ausführung der eigentlichen Analyse kann ich mich sehr kurz fassen. Ich bediente mich im Wesentlichen des nämlichen Weges, den ich für die Heilquellen von Tarasp angewendet und im Neuen Jahrbuch der Pharmacie, Jahrg. 1872, November- und Decemberheft, ausführlich beschrieben habe.

Zur Bestimmung der nur in ganz minimen Mengen auftretenden Bestandtheile wurden von jeder Quelle 60 Kilog. verarbeitet und durch Eindampfen in einen gelöst bleibenden und einen unlöslich gewordenen Antheil zerlegt. Im ersteren wurden Brom, Jod, Lithion, Borsäure quantitativ bestimmt, Cäsion spectralanalytisch nachgewiesen.

Der unlösliche Antheil diente zur Bestimmung von Mangan, Thonerde, Strontian, Baryt, Phosphorsäure und Fluor. Alle übrigen Stoffe wurden in besonderen kleineren, meistens bei einer bestimmten Temperatur genau abgemessenen und auf Gewicht reducirten Quantitäten des Wassers bestimmt.

Die analytischen Belege finden sich in meiner oben citirten Broschüre. Hier führe ich nur die Resultate an.

Ich fand in 10000 g. Wasser

	der alten Quelle:	der neuen Quelle:
Chlor	0,27255	0,21778
Brom	0,00417	0,00077
Jod	0,00011	0,00002
Fluor	0,00285	0,00787
Schwefelsäure	1,79796	1,87698
Borsäure	0,01918	0,02774
Salpetersäure	0,00211	0,00458
Phosphorsäure	0,00156	0,00144
Kieselsäure	0,40169	0,53445

	der alten Quelle:	der neuen Quelle:
Kohlensäure	34,92931	35,96061
Kali	0,07778	0,08004
Natron	2,72441	2,37648
Lithion	0,00299	0,00312
Ammoniumoxyd	0,01088	0,00948
Kalk	4,77134	5,06314
Strontian	0,00062	0,00065
Magnesia	0,61593	0,63184
Manganoxydul	0,02366	0,02498
Eisenoxydul	0,14894	0,17392
Eisenoxydhydrat	—	0,06108
Thonerde	0,00050	0,00030
Baryt, Cäsion, Organ. Mater.	Spuren	Spuren
Arsen, Kupfer	Spur. i. Ocker	Spur. i. Ocker
Temperatur im Juli	5,42° Cels.	5,23° Cels.
Specifisches Gewicht	1,002233	1,002325.

Wenn die Zahlen der vorstehenden Tabelle bis auf die 5. Decimalstelle ausgeführt sind, so ist dies nur desshalb geschehen, um die ausserordentlich kleinen, aber immerhin nach maassanalytischer Methode noch mit genügender Schärfe festgestellten Mengen des Jods noch aufführbar zu machen. Für die grosse Mehrzahl der übrigen Bestandtheile liegt natürlich die 5. Decimale dieser auf 10000 Theile Wasser bezogenen Werthe, die also der 7. bei procentischer Berechnung entspricht, weit ausserhalb der durch die unvermeidlichen Fehlerquellen der Bestimmungsmethoden gezogenen Grenzen der Genauigkeit.

Bei der Berechnung der analytisch gefundenen Quantitäten der einzelnen Basen, Säuren und Salzbildner auf Salze bin ich den bisher gebräuchlichsten, allerdings ziemlich willkürlichen Principien gefolgt, wobei im Ganzen mehr den Affinitäts- als den Löslichkeitsverhältnissen Rechnung getragen wird.

Mit dem Vorschlage Bunsen's,*) dieser Willkür dadurch ein Ende zu machen, dass man bei der Verrechnung der Stoffe

*) Fresenius' Zeitschr. f. analytische Chemie, 1871, Bd. 10, S. 421.

jener 3 Kategorien auf Verbindungen immer dem schwerer löslichen, also dem aus Lösungen früher herauskrystallisirenden Salze die grössere Existenzberechtigung zuerkenne, kann ich mich nicht befreunden. Mindestens eben so berechtigt wäre die Annahme, dass, so lange wirkliche Lösung besteht, gerade umgekehrt eine Tendenz zur Hervorbringung möglichst leicht löslicher Salze vorhanden sei.

Bekanntlich sprechen alle zur Aufhellung dieser Frage unternommenen Versuche weder zu Gunsten der einen, noch der anderen Hypothese, sondern vielmehr dafür, dass, wenn in einer Salzlösung n Säuren und n' Basen vorhanden sind, darin $n \times n'$ verschiedene Salze existiren. So zeigte u. a. v. Than,*) dass Gemenge gleicher Aequivalente von Chlornatrium und schwefelsaurem Kali einerseits und von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron andererseits zur Herstellung gesättigter Lösungen eine Quantität Wasser erfordern, die im ersten Falle nicht 17,75, im zweiten nicht 11,20 beträgt, wie es sich aus den Löslichkeitsverhältnissen der einzelnen Salze geben würde, sondern in Wirklichkeit 14,47, also gerade das arithmetische Mittel jener beiden Zahlen ist. Die Lösungen müssen daher in beiden Fällen in Folge von Umsetzung gleiche Aequivalente aller 4 Salze enthalten, also völlig identisch sein, wofür auch die Diffusionsversuche Graham's und Gerland's Messungen der Spannkräfte der Dämpfe beider Lösungen sprechen.

Zu ähnlichen Resultaten gelangt v. Than bei anderen Salzen und zieht daraus für die Berechnung der Mineralwasseranalysen die Nutzanwendung, dass die Zusammenstellung ihrer Zusammensetzung in Zukunft nur gerade soviel ausdrücken solle, als durch analytische Versuche in exacter Weise bewiesen werden könne. Man möge sich daher darauf beschränken, die in 1000 oder 10000 Th. des Wassers bestimmten Mengen der Elementarbestandtheile anzuführen und daneben deren relative Aequivalente. So gelange man

*) Fresenius' Zeitschr. f. analytische Chemie, 1865, Bd. 4, S. 227.

gewissermassen zu einer Art von chemischen Formel für die Wässer, die deren Character und die Beziehungen ihrer Zusammensetzung zur Heilwirkung besser beurtheilen liesse, als die bisher übliche Darstellungsweise.

Sind diese reformatorischen Vorschläge nun auch in der That vollkommen begründet, so wird es doch schwer sein, sie sogleich durchzuführen. Die Aerzte werden noch lange an der ihnen geläufigen Form der Wasseranalysen festhalten und gerade für diese Kreise sind dieselben doch in erster Linie bestimmt. Nur das könnte und sollte in Zukunft stets geschehen und von allen balneologischen Werken und Badeschriften beobachtet werden, dass man neben der auf Verbindungen berechneten Analyse jedes Mineralwassers auch die Mengen der in 10000 Theilen desselben gefundenen Elementarbestandtheile oder, was auf das Gleiche hinausläuft, die Mengen der gefundenen Basen, Säuren und Salzbildner aufführt. Dadurch allein wird eine bequeme Vergleichung aller Analysen möglich und ihre Umrechnung wesentlich erleichtert.

Für die beiden Quellen von St. Moritz berechne ich folgende Zusammensetzung:

I. In 1000 g. Wasser, die Carbonate als Monocarbonate berechnet:

	Alte Quelle.	Neue Quelle.
Chlorlithium	0,00848 g.	0,00885 g.
Chlornatrium	0,43764 „	0,34683 „
Bromnatrium	0,00536 „	0,00099 „
Jodnatrium	0,00013 „	0,00002 „
Fluornatrium	0,00630 „	0,01740 „
Salpetersaures Natron	0,00333 „	0,00721 „
Borsaures Natron	0,03614 „	0,05228 „
Schwefelsaur. Natron	3,07415 „	3,21101 „
„ Kali	0,14382 „	0,14800 „
Einfach kohlens. Natron	1,92465 „	1,28273 „
„ „ Ammoniumoxyd	0,02008 „	0,01750 „
„ „ Kalk	8,52025 „	9,04132 „
„ „ Strontian	0,00088 „	0,00092 „
Latus:	14,18121 g.	14,13506 g.

	Alte Quelle.	Neue Quelle.
Transp.:	14,18121 g.	14,13506 g.
Einfach kohlens. Magnesia	1,29345 „	1,32686 „
„ „ Manganoxydul	0,03829 „	0,04043 „
„ „ Eisenoxydul	0,23996 „	0,28020 „
Eisenoxydhydrat	—	0,06108 „
Kieselsäure	0,40169 „	0,53445 „
Phosphorsäure	0,00156 „	0,00144 „
Thonerde	0,00050 „	0,00030 „
Baryt, Cäsion, Organ. Materien, Arsen, Kupfer (im Ocker)	Spuren	Spuren
Summe d. festen Bestandtheile	16,15666 g.	16,37982 g.
Direct bestimmt	15,76600 „	16,14200 „
Halbgebundene u. freie Kohlensäure:		
a) bei 0° u. 0,760 M. B.	15009,06 Cb.-Ct.	15531,60 Cb.-C.
b) bei Quellentemp. und 0,615 M. B. d. h. bei mittlerem Barometerst. von St. Moritz	18916,06 „ „	19565,05 „ „
Freie Kohlensäure:		
a) bei 0° u. 0,760 M. B.	12300,10 „ „	12828,10 „ „
b) bei Quellentemp. und 0,615 Met. Bar.	15501,90 „ „	16156,30 „ „

II. In 1 Pfund = 7680 Gran Wasser, die Carbonate als Monocarbonate berechnet:

	Alte Quelle.	Neue Quelle.
Chlorlithium	0,00651 Gran.	0,00679 Gran.
Chlornatrium	0,33611 „	0,26636 „
Bromnatrium	0,00412 „	0,00076 „
Jodnatrium	0,00010 „	0,00002 „
Fluornatrium	0,00484 „	0,01336 „
Salpetersaures Natron	0,00255 „	0,00553 „
Borsaures Natron	0,02775 „	0,04015 „
Schwefelsaur. Natron	2,36095 „	2,46605 „
Latus:	2,74293 Gran.	2,79902 Gran.

	Alte Quelle.	Neue Quelle.
Transp.:	2,74293 Gran.	2,79902 Gran.
Schwefelsaur. Kali	0,11045 „	0,11366 „
Einfach kohlens. Natron	1,47812 „	0,98513 „
„ „ Ammoniumoxyd	0,01542 „	0,01344 „
„ „ Kalk	6,54355 „	6,94373 „
„ „ Strontian	0,00067 „	0,00070 „
„ „ Magnesia	0,99337 „	1,01902 „
„ „ Manganoxydul	0,02940 „	0,03105 „
„ „ Eisenoxydul	0,18439 „	0,21519 „
Eisenoxydhydrat	—	0,04700 „
Kieselsäure	0,30850 „	0,41045 „
Phosphorsäure	0,00120 „	0,000111 „
Thonerde	0,00039 „	0,00022 „
Baryt, Cäsion, Org. Materie, Arsen, Kupfer (im Ocker)	Spuren	Spuren
Summe der festen Bestandth.	12,40839 Gran.	12,57872 Gran.
Direct bestimmt	12,10828 „	12,39705 „
Halbfreie u. freie Kohlensäure:		
a) bei 0° u. 0,760 Met. Bar.	48,03 Cub.-Zoll.	49,71 Cub.-Zoll.
b) bei Quellentemper. und 0,615 M. B.	60,53 „ „	62,60 „ „
Freie Kohlensäure:		
a) bei 0° u. 0,760 Met. Bar.	39,36 „ „	41,05 „ „
b) bei Quellentemper. und 0,615 M. B.	49,60 „ „	51,70 „ „

III. In 10000 g. Wasser, die Carbonate als Bicarbonate berechnet:

	Alte Quelle.	Neue Quelle.
Zweifach kohlens. Natron	2,72156 g.	1,81518 g.
„ „ Ammoniumoxyd	0,02928 „	0,02552 „
„ „ Kalk	12,26916 „	13,01950 „
„ „ Strontian	0,00114 „	0,00119 „
„ „ Magnesia	1,97097 „	2,02188 „
„ „ Manganoxydul	0,05292 „	0,05588 „
„ „ Eisenoxydul	0,33098 „	0,38648 „

IV. In 1 Pfund = 7680 Gran Wasser, die Carbonate als Bicarbonate berechnet:

	Alte Quelle.	Neue Quelle.
Zweifach kohlens. Natron	2,09169 Gran.	1,39405 Gran.
„ „ Ammoniumoxyd	0,02249 „	0,01959 „
„ „ Kalk	9,42271 „	9,99897 „
„ „ Strontian	0,00087 „	0,00091 „
„ „ Magnesia	1,51370 „	1,55280 „
„ „ Manganoxydul	0,04064 „	0,04291 „
„ „ Eisenoxydul	0,25419 „	0,29681 „

Vergleicht man die Resultate meiner Analyse mit denen, welche v. Planta und Kekulé erhalten, so lässt sich nicht verkennen, dass wenigstens die neue Quelle im Laufe der letzten 20 Jahre bleibende Veränderungen ihrer Zusammensetzung erfahren hat.

Beim Eisen erklärt sich die sehr erhebliche Differenz allerdings aus dem Umstande, dass jene Chemiker das der Quelle entnommene, scheinbar völlig klare Wasser unfiltrirt zu ihren Eisenbestimmungen verwendet hatten. Schon nach wenigen Minuten Ruhe setzt aber das Wasser der neuen Quelle kleine röthliche Flöckchen von Eisenoxydhydrat ab, das in ausserordentlich feiner Suspendirung darin schwebt. Ich habe letzteres besonders bestimmt und musste so den Gehalt an Eisencarbonat natürlich beträchtlich geringer finden, während der Gesammtgehalt an diesem Stoff noch eben so gross ist, als früher. Dagegen fand ich erheblich weniger Natron, Kali und Chlor, als früher constatirt wurde. Die Veränderung mag sich daraus erklären, dass inzwischen einige Veränderungen an der Fassung dieser Quelle vorgenommen worden sind, wobei vermuthlich eine früher ausgeschlossen gewesene Wasserader (bei der ersten Fassung wurden nicht weniger als 9 aus verschiedenen Spalten des Gesteins hervorbrechende Sprudel vereinigt) von anderer Beschaffenheit mit hineingezogen worden ist. Dafür spricht auch, dass seither die Wassermenge zugenommen hat und die Temperatur sich von 4,3° Cels. auf 5,23° erhöht hat.

Viel interessanter als diese bleibenden sind die periodischen Veränderungen beider Quellen, auf die schon Paracelsus hindeutet, wenn er bemerkt, „dass das acetosum fontale zu St. Mauritius im Augusto am säuristen laufft.“

Allerdings ergaben die während eines sechswöchentlichen Aufenthalts an den Quellen von Mitte Juli bis Ende August fast täglich von mir ausgeführten maassanalytischen Bestimmungen des Eisencarbonats auch bei der wechselndsten Witterung immer ganz genau das gleiche Resultat. Dagegen fand ich die Gesammtmenge der Kohlensäure um Mitte August in beiden Quellen kleiner, als 4 Wochen früher und sehr auffallend sind die Verschiedenheiten im Gehalt an festen Stoffen während der Monate Juli, August und September.

Das zu den oben mitgetheilten Analysen verwendete Wasser war am 15. Juli geschöpft. Ich liess nun auch um Mitte August und um die Mitte Septembers von jeder Quelle einige Flaschen füllen und bestimmte für diese verschiedenen Proben das specifische Gewicht, die Gesammtsumme der festen Bestandtheile und die Gesammtsumme der aus dem Verdunstungsrückstande durch Wasser ausziehbaren löslichen Salze (Salze der Alkalien). Es ergab sich Folgendes:

Alte Quelle.

	Specif. Gewicht.	Gesammte Kohlensäure.	Summe der festen Bestandtheile.	Summe der alkalischen Salze.
Juli	1,002319	34,929‰.	15,766‰.	5,782‰.
August	1,002233	34,164 „	15,084 „	5,406 „
September	1,002170	—	14,624 „	5,232 „

Neue Quelle.

Juli	1,002325	35,960‰.	16,142‰.	5,386‰.
August	1,002075	35,014 „	14,760 „	4,930 „
September	1,002048	—	14,100 „	4,466 „

Diese Zusammenstellung zeigt, dass beide Quellen — wenigstens im Jahre 1873 — im Juli gehaltreicher waren, als im September, dass die alkalischen Salze in stärkerem Verhältnisse abnehmen, als die Salze der alkalischen Erden

— und dass die wasserärmere neue Quelle eine stärkere Abnahme erfährt, als die grosse alte Quelle. Auch das Eisen fing in beiden Quellen gegen Ende September an, stark zu sinken, wie zuverlässige Chamäleontitrirungen, die auf meine Veranlassung an Ort und Stelle von anderer Hand ausgeführt wurden, ergaben, und verschwand im December vollständig. Zugleich nahm auch die Kohlensäure in augenscheinlichster Weise ab und die Wassermenge wurde, wie längst bekannt war, sehr reducirt. Die ersten Spuren des Eisens zeigten sich wieder im April, auch Kohlensäuregehalt und Wassermenge nahmen nun rasch zu, aber erst im Mai war der Gehalt an Eisen wieder derartig, dass an eine Füllung des Wassers zum Zweck der Versendung gedacht werden konnte. Mit der Füllung hatte man auch bisher immer erst im Mai begonnen, da in dieser Höhe die Jahreszeit es kaum früher erlaubt, man auch längst wusste, dass das Wasser erst mit dem Eintritt der milden Witterung die gehörige Stärke erlangte.

So bieten denn diese beiden kräftigen Eisensäuerlinge den meines Wissens bisher nicht bekannten, wenigstens nicht so sicher constatirten Fall dar, dass ihr wirksamster Bestandtheil, das Eisen, während des Winters völlig aus dem Wasser verschwindet, während zugleich alle übrigen Bestandtheile eine beträchtliche Verminderung erleiden. Wie der Pflanzen- und Thierwelt, so beginnt auch für sie mit dem Frühling ein neues Leben, das der Eintritt des Winters wieder zur Erstarrung bringt.

Chur, im November 1874.

Zur Entfernung und Reindarstellung der Aepfelsäure.

Von Dr. F. A. Hartsen in Cannes in Frankreich.

Es ist bekannt, dass die Bleisalze gewisser organischen Säuren in Essigsäure löslich sind. Von dieser Thatsache

jedoch scheint man bisher, zur Trennung solcher Säuren, nur wenig oder keinen Vortheil gezogen zu haben. Wir haben dieselbe auszubeuten gesucht, und daher die geläufigsten organischen Säuren (Oxalsäure, Citronensäure, Weinsteinsäure) auf ihre Löslichkeit der Bleisalze in Essigsäure geprüft.

Es hat sich dabei gezeigt, dass, von den Bleisalzen dieser organischen Säuren, wie sie z. B. Fresenius erwähnt, nur äpfelsaures Bleioxyd bei der Temperatur von 50—70° C. in verdünnter Essigsäure löslich ist. Es ist jedoch unter solchen Umständen in beträchtlicher Menge löslich, und lässt man die Lösung langsam zu 40—30° abkühlen, so krystallisirt das äpfelsaure Bleioxyd in feinen Nadeln aus, sollte auch die Flüssigkeit nicht ganz rein sein.

Diese Beobachtung gewährt ein Mittel, nicht nur um die lästige Aepfelsäure (welche bekanntlich zerfliessend ist, und andere Säuren am Krystallisiren verhindert) aus Pflanzenauszügen zu entfernen, sondern gewährt auch ein Mittel, um die Aepfelsäure rein zu erhalten.

Von den Säuren, welche weniger häufig sind, theilt nur das agaricumsaure Bleioxyd diese Eigenschaft; dasselbe krystallisirt beim Erkalten in schneeweissen, schön glänzenden Nädelchen.

Ueber das Harz des Lärchenschwamms.

Von Mag. E. Masing in Dorpat.

In einer Arbeit über Pilzcellulose, die in der pharm. Zeitschrift für Russland (Jahrg. IX pag. 385) veröffentlicht worden ist, habe ich beiläufig auch einiger Untersuchungen erwähnt, die ich mit dem als Nebenproduct gewonnenen Harz vom Lärchenschwamm, (Polyporus officinalis Fries) welcher mir zur Darstellung des Pilzzellstoffes diente, angestellt hatte. Bevor ich zur Beschreibung einiger weiteren Untersuchungen übergehe, die ich inzwischen mit demselben Harz ausgeführt, will ich kurz die Methode anführen, die ich zur Extraction des Harzes angewandt habe:

Der von fremden Beimengungen gereinigte und feinzerschnittene Lärchenschwamm wurde erst zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser ausgekocht, um alles darin Lösliche zu entfernen, dann in einer Kochflasche auf dem Wasserbade so lange mit erneuerten Mengen von 95 procentigem Alkohol ausgezogen, bis dieser nichts mehr löste. Aus dieser heisscolirten und filtrirten, dunkelbraunrothen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten allmählig ein weisses, körniges Pulver ab. Der Rest trocknet beim weiteren Verdunsten des Alkohols zu einer bräunlichrothen, gepulvert dunkelgelben, stark und anhaltend bitter schmeckenden Masse ein. Der Kürze wegen will ich diese beiden Harze als weisses und rothes Harz bezeichnen.

Weisses Harz.

Die aus der alkoholischen Lösung sich zuerst abscheidende, körnige, schwach gelblichweisse Substanz erscheint unter dem Mikroskop anfänglich in kugeligen Massen, welche sich langsam zu Säulen und Nadeln umlagern, die meist büschelförmig aneinanderliegen. Getrocknet ist diese Substanz geschmack- und geruchlos. Durch wiederholte Digestion mit Chloroform gelingt es, dieses Harz in zwei Bestandtheile von verschiedener Zusammensetzung und abweichenden Eigenschaften zu zerlegen:

1) Das in Chloroform unlösliche Harz stellt nach dem Trocknen ein rein weisses, geschmack- und geruchloses, voluminöses, krystallinisches Pulver dar, welches unter dem Mikroskop Aggregate von langen scharfkantigen Säulen zeigt. Sein Schmelzpunkt liegt bei c. 125° C., seine Löslichkeit in Alkohol von 95 % bei 14° C. ist = 1 : 303,8.

Dem Charakter der meisten Harze entsprechend, die sich wie schwache Säuren verhalten, löst sich diese Substanz beim Kochen mit Kalilauge zu einer klaren, gelben, beim Umrühren schäumenden Flüssigkeit, aus welcher Säuren das Harz als weisses, flockiges Pulver fällen.

Lösungen von Ca, Ba, Jn, Cu, Pb, Ag-Salzen geben mit der neutralen harzsauren Kaliverbindung Niederschläge, die

sich aber schon beim längeren Auswaschen zu zersetzen scheinen, wobei das Waschwasser sich mitunter flockig trübt. Eine Reihe von Analysen, die ich mit den durch Fällung erhaltenen Salzen dieser Harzsäure ausführte, lieferten denn auch Resultate, die so wenig mit einander übereinstimmten, dass das Aequivalentgewicht der Harzsäure nicht daraus abgeleitet werden konnte.*) Als ebenso leicht zersetzbar erwiesen sich die in analoger Weise dargestellten Salze der übrigen weiter unten zu beschreibenden Harze.

Anm. *) Es wurde zunächst die Ka-Verbindung durch Kochen einer überschüssigen Menge des betreffenden Harzes mit Kalilauge dargestellt und die Lösung des Ka-Salzes durch Filtration von dem ungelösten Antheil der Harzsäure getrennt. Da schon das Eindampfen des Ka-Salzes bis zur Trockne ein Präparat giebt, welches sich nicht mehr völlig in Wasser löst, somit theilweise zersetzt ist, so musste die Lösung als solche mit HCl zersetzt und aus der gewogenen Menge der ausgeschiedenen Harzsäure (bei 110° C. getrocknet) und des KCl das Aeq.-Gew. der ersteren bestimmt werden. Die betreffende Ka-Verbindung mit löslichen Salzen des Ba, Zn, Cu etc. zusammengebracht, giebt Niederschläge, die nach dem Auswaschen und Trocknen in der Weise zersetzt wurden, dass eine gewogene Menge derselben in Wasser suspendirt und mit verdünnter Salzsäure bei c. 50° C. digerirt wurde. Die als Chloride in Lösung gebrachten Basen wurden durch Filtration von den ausgeschiedenen Harzsäuren getrennt und beide Bestandtheile quantitativ bestimmt. So gab z. B. die Lösung des Kalium-Salzes des weissen, in Chloroform unlöslichen Harzes, KCl = 0,2380 g. pr. K. = 0,1248 g. und Harzsäure = 0,2352 g., woraus sich nach der Proportion 0,1248 : 39,11 (Aeq.-Gew. des K.) = 0,2352 : × (Aeq.-Gew. der Harzsäure) das Aeq.-Gew. der Harzsäure zu 73,71 berechnet. Die Analyse des Baryumsalzes = 0,3384 g. gab Ba SO^4 0,2803 g. = Ba 0,1651 g. und Harzsäure 0,1718 g.; Aeq.-Gew. = 71;28. Das Zinksalz 0,6920 g. gab ZnO 0,2655 g. = Zn 0,2291 g. und Harzsäure 0,4578 g.; Aeq.-Gew. = 65.

Das Kaliumsalz des weissen, in Chloroform löslichen Harzes, gab KCl 0,8075 g. = K. 0,4235 g. und Harzsäure 1,9559 g.; Aeq.-Gew. = 180,62.

Das Baryumsalz 0,5860 g. gab Ba SO^4 0,2478 g. = Ba 0,1457 g. und Harzsäure 0,4179 g. Aeq.-Gew. 196,5. Das Zinksalz 0,2898 g. gab ZnO 0,0588 g. = Zn 0,0472 g. und Harzsäure 0,2303 g. Aeq.-Gew. = 158,72.

Die Niederschläge, welche Silbernitrat mit den Kaliumverbindungen der Harzsäuren giebt, zersetzen sich schon beim Auswaschen unter Bräunung.

Vier Elementaranalysen*) dieses Harzes ergaben folgende Resultate:

1) 0,2354 g. gaben CO^2 = 0,6036 g. u. H^2O = 0,2396 g.
2) 0,3384 g. „ „ = 0,8788 g. „ „ = 0,3442 g.
3) 0,3180 g. „ „ = 0,8250 g. „ „ = 0,3086 g.
4) 0,4088 g. „ „ = 1,0557 g. „ „ = 0,3952 g.

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.	Mittelwerth.
C =	69,93.	70,83.	70,75.	70,43.	70,48.
H =	11,31.	11,30.	10,78.	10,74.	11,03.
O =	18,76.	17,87.	18,47.	18,83.	18,48.

welches ziemlich genau der Formel $C^{41}H^{77}O^8$ entspricht, die C = 70,59; H = 11,10 u. O = 18,36 Procent verlangt.

Bekanntlich zeigen mehrere Harze, wie z. B.: Jalapin und Convolvulin den Charakter von Glycosiden. Zur Entscheidung der Frage, ob sich das vorliegende Harz ähnlich verhalte, wurden 2 g. desselben mit verdünnter (2%) Schwefelsäure in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Wasserbade zwei Tage lang erhitzt. Es konnte jedoch in der filtrirten Flüssigkeit kein Traubenzucker — das charakteristische Spaltungsproduct der Glycoside — nachgewiesen werden. Der ungelöste Rückstand war gelblichweiss und liess durchaus keine dunkel gefärbten, flockigen Partikeln erkennen, die auf eine weitergegangene Zersetzung des etwa primär gebildeten Zuckers hätten schliessen lassen können. Ein zweiter Versuch wurde insofern modificirt, als anstatt der das Harz nicht lösenden wässrigen Schwefelsäure, alkoholische Salzsäure zwei Tage lang auf dasselbe einwirkte. Aus der klaren, schwach röthlichgelben Lösung wurde durch Wasserzusatz das Harz gefällt; in dem durch Erwärmen vom Weingeist befreiten wässrigen Filtrat konnte indessen kein Zucker nachgewiesen werden. Gleich negative Resultate habe ich bei entsprechender Behandlung der anderen weiter unten zu beschreibenden Harzbestandtheile erhalten. Es kann somit ein etwaiger Glycosid-

*) Sämmtliche Verbrennungsanalysen sind mit chromsaurem Blei ausgeführt; die Substanzen bei 110° C. getrocknet.

gehalt des Lärchenschwamms nicht in den harzigen Bestandtheilen desselben gesucht werden.

In erwärmtem Eisessig löst sich das Harz ziemlich leicht auf. Eine bei 100° C. gesättigte und filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten Drüsen und Büschel von Krystallen an den Wandungen des Gefässes ab, deren Habitus von der ursprünglichen Krystallform des Harzes abzuweichen scheint. Diese veränderte Krystallform konnte entweder dem Einfluss der einfach lösend wirkenden Essigsäure zuzuschreiben sein, oder aber der Bildung einer Acetylverbindung des Harzes. Um diese Frage zu entscheiden, wurde zunächst eine grössere Menge des Harzes mit Eisessig im zugeschmolzenen Glasrohr zwei Tage lang im Wasserbade erhitzt. Die schon beim Oeffnen der Röhre sich aus der klaren Lösung abscheidende Krystallmasse wurde mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen und getrocknet. Durch Lösen der Verbindung in Natronlauge, Ausfällen des Harzes mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation des Filtrates mit concentrirter Schwefelsäure konnte indessen kein Essigsäure enthaltendes Destillat gewonnen werden, auch die so empfindliche Kakodylprobe ergab ein negatives Resultat.

Dass übrigens die aus Eisessig krystallisirte Substanz nicht identisch ist mit dem ursprünglichen Harz, geht aus den Resultaten der beiden folgenden Analysen hervor, die einen bedeutend niedrigeren Kohlenstoffgehalt der ersteren ergeben ebenso ist der Wasserstoffgehalt geringer:

1) 0,2421 g. gaben CO^2 = 0,5677 g. u. H^2O = 0,2138 g.
2) 0,3164 g. „ „ = 0,7374 g. „ „ = 0,2815 g.

In Procenten:

	1.	2.	Mittelwerth.
C =	63,95	63,54	63,74
H =	9,81	9,89	9,85
O =	26,24	26,57	26,41.

Vor einigen Jahren veröffentlichte Fleury*) eine vorläufige Mittheilung über zwei Bestandtheile des Lärchenschwamms

*) Journ. de pharm. et de chimie. T. X. 4ième serie, mars 1870 pag. 202.

die er aus dem ätherischen Auszug des letzteren abgeschieden hat. Ueber Trennung und Reindarstellung derselben hat er damals und bis jetzt (l. c.) keine weitere Mittheilung gemacht. Dem einen Bestandtheil von der procentischen Zusammensetzung C = 70,96; H = 9,58; O = 19,46 giebt er die Bezeichnung „resine d'agaric blanc" und die Formel $C^{51}H^{82}O^{10}$; den anderen nennt er „acide agaricique" und giebt seine Zusammensetzung: C = 63,44; H = 9,75 und O = 26,81 Procent, ohne Formel.

Diese letztere Substanz stimmt ihrer elementaren Zusammensetzung nach ziemlich genau überein mit dem von mir oben angeführten, aus der Essigsäure-Lösung krystallisirenden Harzbestandtheil. Auch in Betreff einiger anderen physikalischen Eigenschaften, die Fleury seiner acide agaricique zuschreibt, Krystallisirbarkeit in zu Büscheln gruppirten weissen Nadeln, Schwerlöslichkeit in Chloroform und Essigsäure, verhalten sich beide Substanzen einander soweit ähnlich, dass man ihre Identität vermuthen könnte.

Eine ebenfalls im zugeschmolzenen Glasrohr bewerkstelligte Lösung dieses Harzes in Essigsäureanhydrid blieb beim Stehen an der Luft klar; erst auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser trübte sich die Flüssigkeit und setzte allmählig einen gelblichen, klebrigen Niederschlag ab, der weder gleich noch nach längerem Stehen unter dem Mikroskop krystallinische Structur erkennen liess. Dieser Umstand sowohl wie die durch die viscose Natur des Niederschlages bedingte Schwierigkeit des Auswaschens bewogen mich, die Fortsetzung dieser Untersuchungen einstweilen zu verschieben.

2) Das in Chloroform lösliche Harz bildet zerrieben eine gelbliche, schwach bitterschmeckende, unter dem Mikroskop Krystallbruchstücke zeigende Masse, die ebenfalls in Essigsäure, in Benzin und in Amylalkohol löslich ist. Löslichkeit in Alkohol = 1 : 130. Drei Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,3187 g. gaben CO^2 = 0,8580 g. und H^2O = 0,3012 g.
2) 0,3224 „ „ „ = 0,8590 „ „ „ = 0,2980 „
3) 0,4098 „ „ „ = 0,1042 „ „ „ = 0,3708 „

In Procenten:

	1.	2.	3.	Mittelwerth.
C =	73,42	72,67	73,49	73,19
H =	10,50	10,27	10,05	10,27
O =	16,08	17,06	16,46	16,53

wofür die Formel $C^6H^{10}O$ passt, welche C = 73,47; H = 10,20; O = 16,33 enthält.

In Bezug auf den Schmelzpunkt dieses Harzes ist zu erwähnen, dass derselbe weit niedriger liegt als der des in Chloroform unlöslichen Harzes. Letzteres schmilzt bei circa 125° C., ersteres schon bei circa 90° C. Eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes der Harze ist überhaupt schwierig auszuführen. Der Umstand erstens, dass dem eigentlichen Schmelzen derselben meistens ein Zustand der Erweichung vorausgeht, der zunächst nur an einzelnen Stellen der Masse bemerkbar wird, macht die Bestimmung des eigentlichen Schmelzpunktes unsicher; auch die sonstigen physikalischen Eigenschaften der Harze schliessen Methoden zur Bestimmung ihres Schmelzpunktes aus, welche wie z. B. die von Bouis und Wimmel*) sich für die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette (in dünnwandigen Glasröhrchen unter Wasser erwärmt) als sehr zweckmässig erweist.

Rothes Harz.

Nach der Abscheidung der oben beschriebenen, in kaltem Alkohol schwerlöslichen weissen Harze hinterbleibt eine weingeistige Lösung des rothen Harzes. Nach Verdunsten des Alkohols stellt das getrocknete Harz eine bräunlich rothe Masse dar von intensiv und anhaltend bitterem Geschmack, leicht löslich in Chloroform und Essigsäure, in Benzin und Amylalkohol. Es wurden zwei Analysen desselben ausgeführt:

*) Poggendorff's Annalen. Bd. 133. pag. 121.

1) 0,4672 g. gaben CO^2 = 1,1886 g. und H^2O = 0,4014 g.
2) 0,4664 „ gaben „ = 1,1788 „ „ „ = 0,3913 „

In Procenten:

	1.	2.	Mittelwerth.
C =	69,39	68,93	69,16
H =	9,55	9,32	9,44
O =	21,06	21,75	21,40.

Die Löslichkeit des rothen Harzes in 95 procentigem Alkohol von gew. Temp. ist = 1 : 22. Concentrirte Schwefelsäure löst das Harz schon bei Anwendung von gelinder Wärme leicht zu einer dunkelrothbraunen, dicklichen Flüssigkeit auf. Beim Vermischen dieser Lösung mit Wasser zeigt sich ein eigenthümlicher Farbenwechsel: setzt man dieselbe nemlich unter Umrühren tropfenweise zu einer überschüssigen Menge Wasser, so entsteht sofort eine lebhaft violette Färbung der Flüssigkeit und ein braungelber Niederschlag; letzterer verändert seine Farbe ziemlich schnell in grün, die auch bei fortgesetztem Auswaschen desselben anhält, beim Trocknen aber in ein missfarbiges grünlich braungelb übergeht. Einige andere Harze: Colophonium, Copal, Mastix, Olibanum, Sandarach, in concentrirter Schwefelsäure gelöst und in Wasser gegossen, gaben ohne weitere Farbenänderung der Flüssigkeit gelbliche und bräunliche Niederschläge; nur bei dem in analoger Weise behandelten Dammarharz konnte an der Einfallsstelle des Tropfens eine blassviolette, schnell verschwindende Färbung wahrgenommen werden, der Niederschlag war und blieb bräunlichgelb. Die Intensität der beschriebenen Schwefelsäurereaction dürfte somit ein Mittel an die Hand geben, das Lärchenschwammharz, welches zu etwa $^9/_{10}$ aus diesem rothen Harz besteht, leicht zu erkennen und von anderen Harzen zu unterscheiden.

Um zu erfahren, ob der stark bittere Geschmack dem Harze selbst eigenthümlich oder etwa ein in Wasser löslicher und isolirbarer Bitterstoff als Träger desselben zu betrachten sei, wurde die weingeistige Lösung des Harzes mit einem grossen Ueberschuss Wasser gefällt und der voluminöse, sich nur schwer, verdichtende Harzniederschlag nach 24 Stun-

den von der darüberstehenden, gelblichen Flüssigkeit getrennt. Der wieder in Weingeist gelöste Niederschlag wurde nochmals mit Wasser gefällt und filtrirt. Die vereinigten Filtrate hinterliessen nach dem Verdunsten im Wasserbade einen braunrothen Rückstand, dessen Löslichkeit in 95 procentigem Alkohol (1 : 58,8) und dessen Zusammensetzung von der des rothen Harzes abweichen. Es wurden zwei Elementaranalysen ausgeführt:

1) 0,6032 g. gaben CO^2 = 1,3731 g. und H^2O = 0,4495 g.
2) 0,3431 „ gaben „ = 0,7767 „ „ „ = 0,2458 „

In Procenten:

	1.	2.	Mittelwerth.
C =	62,08	61,74	61,91
H =	8,27	7,95	8,11
O =	29,65	30,31	29,98.

Nicht nur diese in Wasser lösliche Substanz, sondern auch der durch Wasser gefällte Niederschlag waren von bitterem Geschmack; es muss somit wohl angenommen werden, dass dieser bittere Geschmack eine wesentliche Eigenschaft des Harzgemenges ist.

Aeltere Untersuchungen von Buchholz,*) Trommsdorff**) und Martius***) über das Harz des Lärchenschwamms ergeben, dass dasselbe sich in zwei Körper, einen rothbraunen, bitteren, in Weingeist leicht löslichen und einen weissen, geschmacklosen, in Weingeist schwerer löslichen trennen lasse. Letzteren bezeichnet Trommsdorff als Pseudowachs, Martius als Laricin; eine von letzterem erwähnte, von Dr. Will ausgeführte Analyse ergiebt für denselben die Formel $C^{14}H^{24}O^4$. Die von Schoonbroodt†) als Bestandtheil des Lärchenschwammharzes angeführte und als Agaricin bezeichnete Substanz stimmt im wesentlichen mit dem Laricin überein, nur sei das Agaricin nicht amorph, sondern bilde ein

*) Berliner Jahrb. der Pharm. XIV. Jahrg. p. 111.
**) Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 1838. Bd. VII. p. 444.
***) Buchner, Repertorium (2). Bd. 41. p. 92.
†) Wittstein, pharm. Vierteljahresschrift. Bd. XIII. p. 227.

aus mikroskopischen, platten Säulen bestehendes weisses Pulver, dessen anfangs fader Geschmack allmählich süsslich bitter und scharf werde.

Nach meinen in vorstehendem beschriebenen Untersuchungen glaube ich annehmen zu dürfen, dass dieser als Pseudowachs, Laricin, Agaricin bezeichnete Körper ein Gemenge zweier durch Chloroform trennbarer Harze ist, die verschiedene Eigenschaften und, wie aus meinen Analysen hervorgeht, auch verschiedene Zusammensetzung haben. Dass auch die in Alkohol leichtlösliche Substanz, welche ich als „rothes Harz" bezeichnet habe, ein Gemenge mehrerer Körper ist, geht aus der nur theilweisen Fällbarkeit der weingeistigen Lösung desselben mit Wasser hervor. Eine genauere Charakteristik dieser Substanzen und ihre Einfügung in eine bestimmte chemische Gruppe ist ihres indifferenten Verhaltens wegen schwierig. Die beiden weissen, in Alkohol schwerlöslichen, krystallinischen Körper würden vorläufig am ehesten der Gruppe der meist aus indifferenten Substanzen bestehenden sogenannten Bitterstoffe beizuzählen sein.

In meiner oben erwähnten Arbeit über Pilzcellulose, habe ich auch einer von Bouillon-Lagrange*) zu Anfang dieses Jahrhunderts veröffentlichten Abhandlung Erwähnung gethan, in welcher er behauptet, aus dem Lärchenschwammharz durch Kochen mit Kalkmilch und Fällung des Filtrates mit Salzsäure einen Niederschlag erhalten zu haben, der alle wesentlichen Eigenschaften der Benzoësäure besitze. Er geht noch weiter und bezeichnet die Verbindung dieser Säure mit Strontian als „benzoate de strontiane" und versichert, der Niederschlag bei der Zersetzung dieser Verbindung durch Salzsäure unterscheide sich in keiner Weise von der nach dem Scheel'schen Verfahren auf nassem Wege gewonnenen Benzoësäure. Dass diese Ansicht eine irrige, nur auf die zufällige Uebereinstimmung einiger äusserlichen Merkmale, wie Farbe, lockere Consistenz, Fällbarkeit aus der Kalklösung durch

*) Annales de Chemie, T. LI. p. 75, 85.

Salzsäure etc. sich stützende ist, lässt sich von vornherein und um so eher annehmen, wenn man den damaligen Standpunkt der Chemie, die geringe Kenntniss der Natur organischer Körper und die mangelhaften Methoden zur Untersuchung derselben in Erwägung zieht.

Eine von mir damals vorläufig angestellte Untersuchung des nach Bouillon-Lagrange's Angabe dargestellten Niederschlages ergab denn auch, dass sowohl Eigenschaften als Zusammensetzung desselben ihn durchaus nicht mit der Benzoësäure verwechseln lassen: Beim mehrstündigen Kochen des Harzes mit Kalkmilch über freiem Feuer entwickelte sich ein süsslich aromatischer Geruch, der am ehesten mit dem des Melilotenkrauts verglichen werden kann; die filtrirte Kalklösung gab auf Zusatz von Salzsäure einen schneeweissen, flockigen Niederschlag. Letzterer aus Alkohol von 95 Procent umkrystallisirt zeigte unter dem Mikroskop Aggregate von kleinen, spiessigen und tafelförmigen Krystallen und schmolz zwischen 110—115° C., wobei er sich hellbraungelb färbte. Längere Zeit bei 200° C. erhitzt, bräunte er sich stark und beschlug den oberen Theil des Reagenzglases, in welchem er ins Luftbad gestellt worden war, mit braunen Tröpfchen, die unter dem Mikroskop nichts krystallinisches erkennen liessen. Wie inzwischen ausgeführte weitere Untersuchungen darthun, zeigt diese Substanz Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen, in kaltem Alkohol schwerlöslichen weissen Harz. Durch Digestion mit Chloroform gelingt es ebenfalls, einen Theil dieser Harzsäure in Lösung zu bringen. Mit dem in Chloroform unlöslichen Antheil wurden vier Elementaranalysen ausgeführt:

1) 0,3926 g. gaben CO^2 = 1,1304 und H^2O = 0,3813 g.
2) 0,3335 „ „ „ = 0,9506 „ „ = 0,3275 „
3) 0,4130 „ „ „ = 0,1980 „ „ = 0,3862 „
4) 0,2338 „ „ „ = 0,6752 „ „ = 0,2154 „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.	Mittelwerth.
C	= 78,53	77,74	79,11	78,77	78,54
H	= 10,79	10,91	10,39	10,24	10,58
O	= 10,68	11,35	10,50	10,99	10,88.

Die Formel $C^{39}H^{63}O^4$ verlangt: C = 78,66; H = 10,59; O = 10,76.

Der in Chloroform lösliche Bestandtheil ist bedeutend kohlenstoffärmer und nähert sich in seiner Zusammensetzung dem in Chloroform löslichen Theil des weissen Harzes. Drei Elementaranalysen desselben wurden ausgeführt:

1) 0,3790 g. gaben CO^2 = 1,0194 g. und H^2O = 0,3045 g.
2) 0,3754 „ „ „ = 1,0210 „ „ „ = 0,3203 „
3) 0,3362 „ „ „ = 0,9082 „ „ „ = 0,2760 „

In Procenten:

	1.	2.	3.	Mittelwerth.
C =	73,36	74,17	73,68	73,74
H =	8,93	9,48	9,12	9,18
O =	17,71	16,35	17,20	17,08.

Dieser Zusammensetzung zufolge lässt sich dafür die Formel $C^{35}H^{52}O^6$ aufstellen, welche C = 73,94; H = 9,15 und O = 16,90 Procent enthält.

Der auf dem Filter zurückgebliebene, aus Harz und Kalkhydrat bestehende Rückstand wurde durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure vom Kalk befreit und das bräunliche Harz nach dem Auswaschen mit Wasser durch Lösen in Alkohol gereinigt. Eine Elementaranalyse mit 0,5194 g. Substanz gab CO^2 = 1,2875 g. und H^2O = 0,4292 g. dem entsprechend der Procentgehalt an C = 67,60; H = 9,18 und O = 23,22. Die Löslichkeit dieser letzteren Substanz in Alkohol von 95 Procent bei gew. Temp. ist = 1 : 13; die Löslichkeit der aus der Ca-Verbindung abgeschiedenen in Chloroform löslichen Harzsäure in Alkohol ist 1 : 47,8; der in Chloroform unlösliche Antheil löst sich im Verhältniss 1 : 165 in Alkohol.

Schliesslich will ich die Versuche anführen, welche ich unternahm, um über die Producte: 1) der Zersetzung des Lärchenschwammharzes durch Salpetersäure, 2) der trocknen Destillation desselben — einiges Licht zu gewinnen.

1) 10 g. des Harzgemenges wurde in einer Retorte mit 400 g. Salpetersäure von sp. G. 1,4 übergossen und im Sandbade erwärmt; da sich aus einer Probe des etwa 60 g. be-

tragenden Rückstandes durch Wasserzusatz noch Harz herausfällen liess, so wurde die überdestillirte Salpetersäure in die Retorte zurückgegossen und nochmals abdestillirt, bis der Rückstand beinahe Syrupconsistenz zeigte. Die intensivgelbe Farbe des in Wasser gelösten Rückstandes, die auf Zusatz von Ammoniak noch dunkler wurde, liess auf Pikrinsäure schliessen; der grüne Niederschlag durch ammoniakalische Kupferlösung; die rothe Färbung, welche sowohl wässrige Cyankaliumlösung als auch verdünnte mit einigen Tropfen Natronlauge versetzte Traubenzuckerlösung beim Erwärmen hervorbrachten, bestätigten die Gegenwart von Pikrinsäure. Die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung des Rückstandes gab auf Zusatz von Chlorcalcium nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des bernsteinsauren Calciums zeigte. Die Krystalle waren in verdünnter Essigsäure löslich und gaben mit saurem schwefelsaurem Kalium im Reagenzglase erhitzt, ein krystallinisches Sublimat von Bernsteinsäure. Das Calciumsalz mit wässriger Lösung von Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade längere Zeit gekocht und die vom gebildeten Calciumcarbonat abfiltrirte Lösung des bernsteinsauren Ammoniums eingedampft bis zum Verschwinden des überschüssigen Ammoniaks, gab mit neutralem Eisenchlorid den für Bernsteinsäure charakteristischen, in Salzsäure löslichen bräunlichrothen Niederschlag.

2) 90 g. des Harzgemenges wurde in einer eisernen Retorte im Kohlenfeuer erhitzt. Das dunkelbraune, ziemlich dickflüssige Destillat liess schon durch den Geruch die Gegenwart von Holzessig erkennen. Die Masse wurde wiederholt mit destillirtem Wasser ausgekocht, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, durch nochmalige Filtration von den ausgeschiedenen harzigen und theerigen Beimengungen getrennt und unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet. Der kleinkrystallinische in Wasser und Alkohol gleich leichtlösliche Rückstand wirkte schon bei gew. Temp. reducirend auf Silbernitrat und Goldchlorid; die starke Fluorescenz ferner, welche die selbst sehr verdünnte wässrige Lösung dieser Substanz

zeigte und die auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge noch erhöht wurde, endlich die Fällbarkeit durch Bleiessig — bewiesen zur Genüge die Gegenwart von Umbelliferon.

Aus den angeführten Untersuchungen geht hervor:

1) Dass das Harzgemenge, welches durch Extraction des Lärchenschwamms mit 95 procentigen Alkohol gewonnen wird, aus mindestens vier verschiedenen Harzen besteht. Der in kaltem Alkohol schwerlösliche gelblichweisse Antheil lässt sich durch Digestion mit Chloroform in zwei differente Bestandtheile trennen: Der in Chloroform unlösliche Theil hat die Zusammensetzung x ($C^{41}H^{77}O^{8}$; Schmelzpunt bei c. 125° C. Löslichkeit in 95 procentigem Alkohol bei 14° C. = 1 : 303,8. Der in Chloroform lösliche Bestandtheil hat die Zusammensetzung x ($C^{6}H^{10}O$); Schmelzpunkt bei c. 90° C.; Löslichkeit in Alkohol = 1 : 130. Das in 95 procentigem Alkohol leichtlösliche rothe Harzgemenge (= 1 : 22) hat die procentische Zusammensetzung: C = 69,16; H = 9,44 und O = 21,40. Es löst sich auch in 70 procentigem Weingeist leicht auf und kann daraus durch Wasser zum grössten Theil gefällt werden. Der Unterschied in der Zusammensetzung des ursprünglichen rothen Harzgemenges und des in Wasser löslichen Antheils desselben beweist, dass der in Weingeist leichtlösliche Antheil des Harzes ebenfalls mindestens zwei verschiedene Substanzen enthält. Der in Wasser lösliche Bestandtheil hat die procentische Zusammensetzung C = 61,91; H = 8,11; O = 29,98; Löslichkeit in Alkohol = 1 : 58,8; Löslichkeit in destillirtem Wasser = 1 : 590.

2) Durch anhaltendes Kochen des Harzgemenges mit Kalkmilch scheint eine chemische Umwandlung desselben bewirkt zu werden. Der im Filtrat durch Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag lässt sich durch Digestion mit Chloroform in zwei verschiedene Substanzen zerlegen. Der in Chloroform unlösliche Antheil hat die Formel: x ($C^{39}H^{63}O^{4}$); seine Löslichkeit in Alkohol = 1 : 165. Der lösliche Bestandtheil hat die Zusammensetzung: x($C^{35}H^{52}O^{6}$); Löslichkeit in Alkohol = 1 : 47,8. Beide Substanzen haben einen höheren Kohlenstoffgehalt als das „weisse Harz“ des Lärchenschwammes;

der nicht in Lösung übergegangene, durch Salzsäure vom Kalkhydrat getrennte rothe Rückstand hat dagegen einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt als das „rothe Harz" des Lärchenschwamms.

3) Das „weisse Harz" des Lärchenschwamms ist geschmacklos. Das rothe Harz ist auch nach sorgfältigster Reinigung intensiv bitter; es bedingt, wenn nicht ausschliesslich, so doch grösstentheils die Bitterkeit des Agaricus.

4) Das Lärchenschwammharz enthält keinen, durch Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker überführbaren Bestandtheil.

5) Unter den Producten der trocknen Destillation des Lärchenschwammharzes befindet sich Umbelliferon.

6) Das Lärchenschwammharz setzt der Einwirkung concentrirter Salpetersäure ziemlich bedeutenden Widerstand entgegen; zu den Producten der durch Wärme unterstützten Einwirkung der Säure auf das Harzgemenge gehören Pikrinsäure und Bernsteinsäure.

Zur Erkennung des Molybdäns.

Von O. Maschke.

In dem 5. Bd. dritter Reihe pag. 67 dieses Archivs ist am Schlusse eines Referates über eine kleine Arbeit, welche die Erkennung der Molybdänsäure zum Gegenstande hat und die ich — nicht O. Masch., wie es im Referate fälschlich heisst — in der Zeitschrift für analyt. Chemie Jahrg. 12. pag. 383 veröffentlicht habe, folgende kritische Bemerkung gemacht worden:

„Zur Unterscheidung von Wolfram kann diese Reaction selbstverständlich nicht dienen."

Zur Berichtigung dieser so sicher ausgesprochenen Behauptung diene Folgendes:

Behandelt man Wolframsäure in der von mir angegebenen Weise, so färbt sich zwar diese Säure selbst — namentlich beim ersten Erhitzen — unrein grünlich, zuweilen

schmutzig blau, nicht aber die die Wolframsäure durchtränkende und zum Theil auf dem Platinblech sich ausbreitende Schwefelsäure.

Ich habe in der bezeichneten Arbeit aber ausdrücklich erwähnt, dass bei der Molybdänsäure eine Blaufärbung der Schwefelsäure stattfindet:

„Waren nach dem blossen Erkalten nur geringe blaue Flecken sichtbar, so tritt nach dem Anhauchen eine sehr bedeutende Blaufärbung der Schwefelsäure ein."

Dieses Verhalten ist so scharf unterscheidend, dass man sogar kleine Beimengungen von Molybdänsäure in der Wolframsäure entdecken kann. Der Grund liegt auf der Hand; es ist die Unlöslichkeit der Wolframsäure und des Wolframoxydes in Schwefelsäure.

Vanadin-, Titan-, Tantal-, Niob-Säure, die unter gewissen anderen Verhältnissen ebenfalls blaue Oxyde geben, zeigen bei der Behandlung mit erhitzter concentrirter Schwefelsäure nicht das Geringste, was zu einer Verwechselung mit Molybdänsäure führen könnte, und ich kann hinzufügen, dass ausser Mo und seiner Verbindungen mir bis jetzt kein Körper bekannt ist, der, entweder direct, oder nach vorhergegangener Oxydation, die höchst charakteristische und selbst bei sehr kleinen Mengen von Mo noch deutlich und schön auftretende Blaufärbung der Schwefelsäure liefert.

Die Gegenwart von Phosphorsäure und fast allen Metalloxyden beeinträchtigt diese Reaction nicht. Sie tritt bei Eisenoxyd, Kupferoxyd, Cobaltoxyd mit derselben Bestimmtheit auf, wie bei Natron, Kalkerde und Baryterde, doch hat man zur Entwickelung der blauen Farbe bei den erstgenannten Oxyden längere Zeit zu hauchen, oder die Probe einige Minuten in feuchter Atmosphäre liegen zu lassen, wahrscheinlich — weil ein Theil der Feuchtigkeit von den gebildeten schwefelsauren Salzen zuförderst als Krystallwasser beansprucht wird. Antimonsäure, sowie grössere Mengen von Zinnoxyd unterdrücken dagegen das Erscheinen der blauen Farbe vollständig.

Verreibt man aber dergleichen Gemenge mit einigen Tropfen officineller Phosphorsäure zu einem dünnen Brei, bringt eine kleine Quantität davon auf das muldenförmige Platinblech und verdampft zur vollständigen Trockne, so kann man nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure etc. mit Sicherheit die Blaufärbung hervorrufen. Bei sehr geringen Beimengungen von Molybdänsäure zu Zinkoxyd oder Antimonsäure muss man jedoch durch Anheizen verschiedener Stellen des Platinbleches die Schwefelsäure wiederholt über die Substanz hinüberführen, dann bis auf ein Minimum abrauchen und nach vollständigem Erkalten und öfters wiederholtem vorsichtigem Anhauchen das Platinblech aufmerksam mit einer Loupe absuchen.

Was schliesslich die Erklärung der Molybdänreaction anbetrifft, so lässt sich durch nachfolgende Versuche mit Sicherheit nachweisen, dass nicht MoO^2, wie ich früher annahm, die Blaufärbung der Schwefelsäure veranlasst, sondern ein Oxyd, das einer gewissen Verbindung von Molybdänsäure mit Molybdänbioxyd entspricht — Verbindungen, die in manchen Lehrbüchern schon als blaue Molybdänoxyde bezeichnet werden.

1) Löst man MoO^3 entweder in der Kälte, oder bei geringer Erwärmung in concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich eine mehr oder weniger gelbliche Flüssigkeit, die durch Anziehung von Wasser keine weitere Färbung erleidet.

2) MoO^2, wie es durch Glühen von molybdänsaurem Natron mit Salmiak erhalten wird, giebt durch anhaltendes Reiben mit etwas kalter concentrirter Schwefelsäure, wie es scheint, gar keine Lösung; die Flüssigkeit sieht durch suspendirtes Pulver schwarz aus und zeigt auch nach längerem Stehen an der Luft nicht die geringste Bläuung.*)

3) Setzt man aber zu jenem MoO^2 etwas MoO^3 — oder besser molybdänsaures Natron, da die käufliche Molybdänsäure häufig salpetersäurehaltig ist — und zerreibt dieses Gemenge mit einer kleinen Menge kalter concentrirter Schwefelsäure,

*) Anmerkung. Molybdänbioxydhydrat löst sich in Schwefelsäure mit röthlich brauner Farbe. Die Lösung verändert die Farbe an der Luft nicht.

so erhält die schwarze Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit einen bläulichen Schein, bis endlich nach ruhigem Stehen und Zutritt feuchter Luft eine intensiv indigblaue Flüssigkeit sich über einem schwarzen Absatze (den ich für Mo^2O^3 halte) befindet.

4) Erhitzt man diese tiefblau gefärbte Säure in einem Reagenzglase zum Kochen, so verändert sie die Farbe nicht, solange das in dem obern Theile des Glases condensirte Wasser zurückfliesst, so lange also kein sonderlicher Wasserverlust stattfindet. Wird dagegen ein Tropfen der blauen Säure auf Platinblech erhitzt, so tritt sofort Entfärbung ein, die aber beim Erkalten und Anhauchen schnell wieder in Bläuung sich umwendet.

Mit vielem Wasser zusammengebracht, entfärbt sich die tiefblau gefärbte Säure augenblicklich.

Man sieht also, dass nicht durch $Mo\,O^2$, wohl aber durch ein Gemenge von $Mo\,O^2$ und $Mo\,O^3$ in Berührung mit kalter concentrirter Schwefelsäure eine Flüssigkeit erhalten werden kann, die genau dasselbe Verhalten zeigt, wie die, welche sich bei der Molybdänreaction auf Platinblech erzeugt; im letzteren Falle — bei Berührung mit erhitzter concentrirter Schwefelsäure — bewerkstelligen natürlich die Substanzen selbst die Bildung des blauen Molybdänoxydes — durch Sauerstoff-Aufnahme oder Abgabe.

Breslau. October 1874.

Ueber die Ausbeute an Extracten.

Preisarbeit der Meurer-Stiftung.

Von W. Dankwortt in Magdeburg.

Als wir das oben genannte Thema als Preisarbeit gaben, gingen wir von dem practischen Gesichtspunkte aus, wo möglich durch dieselben zu erfahren, wie es mit der Berechnung der Extracte zu halten sei.

Die Erfahrungen darüber datiren noch nicht seit sehr lange und sind noch nicht allgemein anerkannt. Selbst in

dem als sehr geschätzten Commentar anerkannten Werke von Hager differiren die Angaben von 3—6 %. Ein für theure Droguen immerhin bedeutender Unterschied.

Von diesem Gesichtspunkt aus sind wir nun allerdings durch die eingegangenen Arbeiten sehr wenig gefördert.

Nur Eine Arbeit, die mit dem Motto: Immer strebe zum Ganzen, und kannst Du Selber kein Ganzes werden, als dienendes Glied schliess' an ein Ganzes Dich an; hat ihre Aufgabe ganz gelöst. Sie giebt überall die in Arbeit genommenen Vegetabilien ihrem Ursprung nach an; sie giebt genau die Sorte und ihre Bezeichnung als Drogue an; sie hat fast in allen Fällen 3—5 Sorten in Arbeit genommen, und daraus das Mittel gezogen; sie war von einer vollständigen Sammlung aller Extracte (38 Extracte in 112 Proben) begleitet, die auch ästhetisch sehr gut aussah (Gläser von ca. 6 Cm. Länge, 2 Cm. Weite, alle mit einem Gummipfropfen verschlossen), kurz — sie hätte vollständig genügt, wenn es nicht eben die Arbeit nur Eines gewesen wäre, und wenn ein Wort über die Darstellung gesagt wäre. Es enthielt die Resultate, aber nur in Tabellenform ohne ein erläuterndes Wort.

Diesem Vorwurf entgeht die Arbeit mit dem Motto: Drum Meister, wenn Du Schwächen findest, so wisse, dass Du Meister bist. Nach einer sehr verständigen Einleitung über Extracte im Allgemeinen und Besprechung der verschiedenen Vorschriften, sind die einzelnen Stoffe und Extracte abgehandelt, die Berechnung beigefügt, und die ganze Arbeit ist von den Extracten selbst (30 zum Theil in mehrfacher Darstellung) begleitet. Auch diese Arbeit ist sehr zufriedenstellend. Es fehlen ihr jedoch in mehreren Fällen die genaue Bezeichnung, resp. die Bezugsquelle der verwandten Droguen.

Diese beiden Arbeiten haben den ersten Preis erhalten. Der Verfasser der ersten ist Otto Wick aus Ettlingen in Baden, Lehrling bei Herrn Apotheker Schaaf in Achern (Baden), der zweiten Carl Rückold aus Eisenach, Lehrling bei Herrn Apotheker Dr. Krause in Magdeburg.

Eine Arbeit mit dem Motto: Per se; ist zwar auch recht gut abgefasst, sie erstreckte sich aber nur über 8 Extracte,

und es war die Art der verwendeten Substanzen nicht angegeben. Auch war die Berechnung unnütz detaillirt und schwer übersichtlich. Es sind z. B. immer die Ausbeuten des ersten und zweiten Auszugs angegeben und bis in die 7. Decimalstelle berechnet. Ihr Verfasser ist Moritz Piper aus Erfurt, Lehrling bei Herrn Apotheker Dr. Biermann in Bünde. Sie erhielt den zweiten Preis.

Der vorhergehenden sehr nahe kam die Arbeit mit demselben Motto, wie die erste. Sie umfasste zwar 11 Extracte, war auch nicht, wie die vorige, von Präparaten begleitet, und behandelte dieselben sehr kurz, meist nur nach den gewonnenen Zahlen. Sie erhielt den dritten Preis. Ihr Verfasser war Max Becker aus Ellerburg, Lehrling bei Herrn Apotheker Seelhorst in Meinersen.

Einer besonderen Erwähnung verdient noch die Arbeit mit dem Motto: Früh übt sich, wer ein Meister werden will. Diese Arbeit musste allerdings aus der Concurrenz ausscheiden, weil sich der Verfasser unter derselben genannt hatte. Die Arbeit ist insofern sehr umfangreich, als sie 35 Extracte behandelt. Indessen sind diese sehr kurz abgehandelt, und man erfährt nur, die Ausbeute beträgt so und so viel %. Die ganze Arbeit macht den Eindruck, als ob sie ebenso gut am grünen Tisch, wie im Laboratorium gemacht sein könnte.

Die beiden übrigen Arbeiten sind ebenfalls sehr kurz und wenig umfassend. —

Fasst man nun den Eingangs ausgesprochenen Zweck dieser Arbeiten ins Auge, so ergiebt sich als Gesammtresultat, dass derselbe dadurch nur wenig gefördert ist. Allerdings sind von mehreren Extracten die Ausbeuten als festgestellt zu betrachten, bei anderen sind indessen so colossale Differenzen vorhanden, dass es schwer hält, sich einen Vers darauf zu machen. Fest stehen nach den Durchschnittresultaten wohl die folgenden.

Extractum Aurantii Corticis	30 %.
Belladonnae	3,5 „

Extractum Centaurei	24 %.
Chamomillae	25 „
Chin. fusc. frig. par.	12 „
Colombo	10,5 „
Conii	3 „
Digitalis	4 „
Graminis	26 „
Hyoscyami	3 „
Lign. Campechian.	11,5 „
Liquiritiae	30 „
Millefolii	25 „
Myrrhae	50 „
Pulsatillae	4,5 „
Quassiae	5 „
Sabinae	23 „
Secal. corn.	16 „
Senegae	24 „
Stramonii	3 „
Valerianae	24 „

Die Differenzen betragen dagegen bei

Extractum Absinthii	15 — 31,25 „
Calami	16 — 31,44 „
Cannabis Ind.	11,36 — 20,33 „
Chelidonii	1,95 — 3,16 „
Chinae fusc.	14 — 31,64 „
Cinae	19 — 46,5 „
Cubebae	14,6 — 26,5 „
Fabae Calabar.	8,75 — 36 „
Helenii	17 — 32,6 „
Rhei	32,75 — 62,5 „
Scillae	20 — 77 „
Taraxaci	5 (?) — 39,5 „

Bei diesen so grossen Differenzen ist es gewiss gerechtfertigt, wenn wir in Betreff dieser Extracte die Aufgabe nochmals wiederholt haben, und zwar unter genauer Angabe des

Ursprungs der angewandten Vegetabilien, resp. der Handelssorten und Quelle der Droguen. Wir hoffen nächstes Jahr dies Capitel abschliessen zu können.

Kleine Mittheilungen.

Von Dr. Aë, Apotheker in Zwickau.

Tincturen und Säfte.

Bei der Bereitung der Tincturen darf die etwa durch Verdunstung verloren gegangene Flüssigkeit nicht wieder ersetzt werden. Ich halte, und viele Collegen sind gewiss meiner Ansicht, gerade das Gegentheil für das Richtigere, dass man die fertige Tinctur auf ein bestimmtes Gewicht bringe, damit man in einer gewissen Menge Tinctur eine bekannte Dosis vor sich hat. Wie reimt sich obiges Verbot überhaupt mit den Opiumtincturen zusammen, in denen eine bestimmte Menge Opium enthalten sein soll und welcher Widerspruch wieder innerhalb der Opiumtincturen selbst. Bei der benzoësäurehaltigen kommen auf 200 Th. Vehikel 1 Th. Opium, bei den andern beiden auf 152, resp. 38 Th. Vehikel 16, resp. 4 Th. Opium. Ohne irgend welche Nachhülfe wird das verlangte Verhältniss hier wohl kaum zu erreichen sein.

Gleiches gilt übrigens von den Säften; zweckdienlicher wäre es, wenn sie sowie die dazu etwa recht zu bereitenden Auszüge auf ein bestimmtes Gewicht corrigirt würden.

Da bezüglich der letzteren ein gleiches Verbot wie bei den Tincturen nicht existirt, so lasse ich die Syrupe in meinem Laboratorium in diesem Sinne bereiten.

Vergiftung durch Pikrinsäure.

In einer mir befreundeten Familie hier erkrankte neulich Abends plötzlich ein $^1/_2$ jähriges Kind. Es bekam heftiges

Erbrechen und Durchfall, der Leib schwoll knotenförmig an und dichter Schaum stand, wie bei Krämpfen, vor dem Munde. Man hatte keine Ahnung, was dem Kinde geschehen sein konnte. Ob ärztliche Hülfe gebraucht worden, weiss ich nicht mehr, jedoch, dass das Kind andern Tags sich wieder erholt hat. Nachdem das Kind mehrere Stunden schwer krank gelegen hatte, merkte man endlich, dass das Hemdchen etc. mit zahlreichen grünlichen Streifen und Flecken bedeckt, gefärbt worden war. Wie war das Kind dazu gekommen? Ganz einfach. Es hatte an der grünen Wagendecke genutscht und dadurch war nicht nur in den Magen, sondern auch auf die Wäsche gekommen. Unbegreiflich ist mir nur, wie man Letzteres so spät erst gemerkt hat.

Ich liess mir von dem grünen Stoffe kommen und fand, dass er sehr mangelhaft aus Indigo und Pikrinsäure grün gefärbt war. Durch Behandlung mit Alkohol konnte ich beide Farbstoffe ziemlich gut trennen und deren Natur erkennen. Als Leitfaden hierzu benutzte ich diesmal die Seite 64 im Januarhefte 1874 des Archivs stehende Abhandlung. Durch Behandlung mit Alkohol färbte sich letztere mehr gelb, während der Stoff fast blau und dieser durch Chlorkalklösung gebleicht wurde; den gelben Farbstoff in der Lösung fand ich dann bald, nachdem ich mir aus der spirituösen eine wässrige Lösung gemacht hatte. Zufügen will ich noch eine recht hübsche Reaction auf Pikrinsäure, die mir hier unterlaufen ist und die ich mit wirklicher Pikrinsäure controlirt habe. Ich liess auf eine geringe Menge des Farbstoffs eine Nacht durch Zink und verd. Schwefelsäure einwirken, füllte dann die entfärbte Flüssigkeit mit Alkohol aus, filtrirte das ausgeschiedene Zinksalz ab und dabei nahm das Filtrat eine röthliche Farbe an, welche durch Zusatz von Wasser und Kalibicarbonat in kl. Krystallen vorübergehend in blau überging und schliesslich verschwand. Ich wollte dieselbe Reaction mit der rein wässrigen Lösung vornehmen, d. h., nachdem ich den Alkohol aus vorstehender Mischung entfernt hatte, es gelang mir jedoch nicht.

Uebrigens ein neuer Beweis, wie vorsichtig man bei Wahl von grünen Farben sein muss und dass man dabei nicht bloss das Arsen zu fürchten hat.

Succ. Liquir. dep.

Von E. Ungewitter, Apotheker in Odenkirchen.

Die Notiz des Herrn Collegen Shorting in Rhede im Bd. 5. S. 331 des Archivs veranlasst mich, auf eine Methode zur Reinigung des S. L. aufmerksam zu machen, die ich seit Jahren mit dem besten Erfolge angewandt habe. Ein massiver, 4eckiger wasserdichter Holzkasten von etwa 60 Ctm. Höhe und 20 Ctm. innerer Weite, auf dem Boden mit einer Oeffnung zum Ablassen der Flüssigkeit versehen und zum Hineinstellen in diesen Kasten, eine Stellage in der Form eines Wagenbügels zwischen den Bügeln eine Anzahl 4eckiger aus kleinen Holzstäbchen gefertigten Horden, etwa 25 Mm. übereinander, welche den Kasten bis auf eine Höhe von etwa 6 Ctm. ausfüllten, dienten zu diesem Zwecke. Die Horden wurden mit den Lakritzstangen belegt, die Stellage in den Kasten gestellt und mit Regenwasser übergossen, welches man 4 — 6 Tage einwirken lässt, dann abzieht und diese Operation nochmals wiederholt. Die Stellage mit den völlig erschöpften Lakritzstangen wird dann herausgenommen, die erhaltenen Flüssigkeiten werden sofort bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, in Gläser von entsprechender Grösse gefüllt, welche luftdicht verschlossen, darauf noch 1 Stunde in Wasser gekocht und dann mit der Bezeichnung „Sumat $1^1/_2$" zum Gebrauche aufbewahrt werden.

Eine solche Lösung lässt sich Jahrelang unverändert erhalten. Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass der Succus liquir. dep. seiner Bestimmung als Geschmackscorrigens weit besser entspricht, wenn man die rohen Stangen vorher mit Weingeist von 90 % auszieht, den man natürlich wieder gewinnt. Man entfernt

dadurch aus denselben einen harzartigen Bestandtheil von widerlich scharfem kratzendem Geschmack und erhält später einen Succus dep. von angenehmem rein süssem Geschmack.

Schilder auf Standgefässen.

Von Dr. Enders, Apoth. in Kreuzburg a/W.

Durch den Aufsatz Dankwortts im Aprilheft d. J. veranlasst, erlaube auch ich mir, über obigen Gegenstand einige Bemerkungen. — In der Officin wird man wohl meistens elegant oder stilvoll einzurichten suchen und desshalb eingebrannte Schilder vorziehen; auf der Materialkammer dagegen und im Keller hat die Eleganz wenig Zweck und man wird desshalb solche Schilder herzustellen streben, welche möglichst haltbar sind, rasch angefertigt und rasch gewechselt oder ersetzt werden können. Für Glas- und Blechgefässe sind die von Dankwortt beschriebenen farbigen Papierschilder die geeignetsten; für Schieb- und Deckelkästen habe ich eine andere Art Signaturen eingeführt, welche mir practischer scheinen; sie sind aus dünner, mit weissem Papier überzogener Pappe hergestellt und haben sammt und sonders ein und dieselbe Form und Grösse (ein Rechteck 14,5 Centim. lang, 4 Centim. breit), sie werden mit Hülfe kleiner Nägel an dem Kasten befestigt und können so, wenn sich für irgend einen Gegenstand ein grösserer oder kleinerer Kasten nöthig macht, rasch gewechselt und ihrer einfachen Herstellung wegen rasch erneuert werden.

Die Schrift kann selbstverständlich sowohl geschrieben, als auch mit Schablonen hergestellt werden; ich ziehe indessen die gewöhnliche lateinische Cursivschrift vor. Jedes Schild erhält der Länge nach 2 Randlinien, die mit der Feder gezogen werden; diejenigen für Separanda habe ich mit breiten zinnoberrothen Rändern versehen. Gute Tinte genügt vollständig zum Schreiben dieser Schilder. — In feuchten Kellern halten sich Papierschilder, auch wenn sie gut lackirt sind,

nur kurze Zeit. Wo nur im Lack, sei es gleich von Anfang, sei es durch spätere Verletzung, eine Oeffnung ist, da setzen sich sehr bald Pilze fest, welche nach und nach das ganze Papier durchziehen, wobei ihnen der Leim oder das Gummi die besten Dienste leisten; man muss in solchen Kellern dann doch Oelschilder anbringen, kann aber auch diese etwas rascher, als in bisher gebräuchlicher Weise herstellen. Ich schreibe nemlich auf den getrocknetem Oelgrund nicht mit schwarzer Oelfarbe, sondern, nachdem er zuvor mit elastischem Gummi abgerieben ist, mit Tusche oder einer zum Schreiben tauglichen Mischung aus gebranntem Kienruss, Wasser und arab. Gummi. Nach dem Trocknen, welches schnell geschieht, auch durch Wärme beschleunigt werden kann, wird das Schild lackirt. Hierzu nun eignet sich vortrefflich der von Dankwortt angegebene weingeistige Lack, da er wenig Farbe besitzt, rasch trocknet und nachher nicht klebt. Hat man eine hinreichende Menge grundirter, trockner Schilder vor sich, so kann man in obiger Weise in einem Tage viele Standgefässe fertig signiren.

Ausgetrocknete Syrupe.

Von Demselben.

Denselben Versuch, wie mit Syr. Amygdali, worüber ich im Junihefte v. J. berichtete, habe ich mit Syrup Althaeae und Syrup Rhoeados gemacht und vortreffliche Resultate erhalten. Der frisch bereitete Syrup wird sogleich unter Umrühren im Dampfbade zur Trockne gebracht, zerrieben und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt; mit $^4/_5$ seines Gewichtes dest. Wassers giebt solches Pulver den betreffenden Syrup von völlig vorschriftsmässiger Beschaffenheit. Bei der Dispensation kann das Pulver einfach in der Mixtur, dem Decoct etc. aufgelöst oder damit angerieben werden. —

Eine bis jetzt vernachlässigte Jodquelle.

Jod und Brom in den Süsswasserpflanzen.

Von H. Zenger in München.
(Eingesandt von C. G. Wittstein.)

Schon im Jahre 1862 hat Herr Petter*) die Asche der Cladophora glomerata auf Jod untersucht, auch, indem er das Jodpalladium, welches er durch Fällen des Aschenauszuges mit salpetersaurem Palladiumoxydul erhielt, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzte, die violetten Dämpfe des freigewordenen Jods wahrgenommen.

Da jedoch diesem Herrn nur eine ganz geringe Quantität Pflanze, welche dem Bassin im Garten des Herrn Prof. Dr. G. C. Wittstein entnommen wurde, zu Gebote stand, war er lediglich im Stande, eine qualitative Analyse der Asche durchzuführen, und das Jod nachzuweisen.

Mein Bestreben ging dagegen hauptsächlich dahin, das bis jetzt in Süsswasserpflanzen noch nie nachgewiesene, von mir aber als Begleiter des Jods vermuthete Brom quantitativ zu bestimmen, dann ausser der Palladiumsolution auch einige andere Fällungsmethoden für Jod zu erproben, sowie das Jod und Brom in verschiedenen, bis jetzt noch gar nicht untersuchten, Süsswasserpflanzen aufzufinden und, wenn auch in kleiner Quantität, rein darzustellen.

Die ausgebreiteten Torfstiche, sowie die Be- und Entwässerungsgräben des Gutes Zengermoos setzten mich in den Stand, grössere Quantitäten Süsswasserpflanzen zu sammeln und in Arbeit zu nehmen.

Da ich durch Herrn Jessler's**) quantitative Analyse, die ich weiter unten anführen werde, schon einen verlässigen Anhaltspunkt hatte, so nahm ich zuerst die Cladophora glomerata in Arbeit.

Die Pflanzen wurden nach dem Sammeln auf das sorgfältigste von den anhängenden Thieren, Schlamm- und frem-

*) Vierteljahresschrift für pract. Pharm. von Wittstein XI, 545.
**) Dieselbe. XII, 279. 1863.

den, organischen und unorganischen, Theilen gereinigt und in einem luftigen Lokale (Getreidespeicher) auf Getreidesieben von gespaltenem Rohre getrocknet. Bei der Reinigung fanden sich Wasser- und Sumpfthiere massenhaft vor, von denen ich folgende erwähne: In grösster Anzahl vier Arten von Süsswasserpolypen oder Armpolypen (Hydra), und zwar H. vulgaris und H. fusca in vorherrschender, H. grisea und H. viridis in untergeordneter Menge; ferner eine Unzahl der lungenathmenden Wasserschnecken (Limophila), vertreten durch mehrere Arten der Schlammschnecken (Limnaea), wie L. vulgaris, palustris, ovata, stagnalis, peregra, truncatula, auricularia, und der Tellerschnecken (Planorbis), wie P. hispidus, vortex, spirorbis, marginatus, charteus, leucostoma, contortus, complanatus, nitidus.

Von Insekten machten sich bemerkbar, sowohl als Larven, wie auch im ausgebildeten Zustande, der grosse Wasser- oder Schwimmkäfer, Breitflügel (Dytiscus latissimus), der Dreh- oder Taumelkäfer (Gyrinus natator), der graue Wasserscorpion (Nepa cinerea), die graue Wasserwanze (Notonecta glauca). Ein paar Exemplare des Wasserscorpions, sowie mehrere der Wasserwanzen, machten sich mir durch sehr empfindliche Stiche bemerkbar.

Selten fanden sich die Larven der Sumpflibellen (Sialida), häufig die der Eintagsfliegen (Ephemerina).

Wenn man bedenkt, dass oben genannte Thiere nicht einzeln, sondern massenhaft und einige noch dazu in Varietäten vorkommen, so kann man sich ungefähr einen Begriff von der Bevölkerung dieser Wasserpflanzen machen und findet es begreiflich, dass die Schwimmvögel sie so sehr lieben.

Ich bemerke nur, dass ich zur Reinigung einer Quantität Clad. glom., deren Gewicht sich lufttrocken gleich $1^3/_8$ Pfund bayerisch erwies, mit kleinen Unterbrechungen 5 Tage brauchte und meine Hände in Folge der zahlreichen Angriffe der Bewohner über 14 Tage geschwollen und mit Blasen überdeckt waren.

Trotz aller Mühe kamen nach dem Einäschern vorher nicht sichtbare, kleine Gehäuse der Limnaea und Planorbis zum Vorschein.

In botanischer Hinsicht will ich kurz Folgendes bemerken. Die Cladophora glomerata wurde nach älteren Eintheilungen der Alpen der Bachwasserfaden (Conferva glomerata L., auch Chantransia glomerata Dec.) genannt. Nach den neuern Eintheilungen bildet Conferva, englisch Crow-Silk, französisch la conferve, eine Gattung der Familie der Confervaceae.

Nach meinen Beobachtungen pflanzt sich die Clad. glom., welche in Gräben, Bächen, langsam fliessenden Flüssen, Teichen, Torfstichen, Bassins etc. vorkommt, durch Schwärmsporen (Zoosporen) fort, und findet diese Fortpflanzung nur in den Endzellen statt. Sie bildet lange, feine, dunkelgrüne Fäden und trägt mit ihren Verwandten zur Torfbildung bei. Die grüne Färbung bedingt der Zelleninhalt, welcher Chlorophyll ist.

Untersuchung der Cladophora glomerata.

Zur Bestimmung des Wassergehalts der lufttrockenen Pflanze wurden 2,000*) bei 110° C. im Luftbade getrocknet; es ergab sich derselbe gleich 8,950 %. Zur Analyse und zu den verschiedenen Jod- und Bromreactionen wurden 100,0 der Pflanze in einer Porzellanschale über Kohlenfeuer, unter öfterm Umrühren mit einem eisernen Spatel, sorgfältig eingeäschert, was wegen des grossen Kalkgehalts geraume Zeit erforderte. Diese 100,0 gaben 52,850 Asche, also über die Hälfte der lufttrockenen Pflanzen.

Von dieser Asche wurden 2,0 in einer Porzellanschale $^1/_2$ Stunde mit destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, filtrirt, der Filterrückstand ausgewaschen und im Luftbade bei 110° C. getrocknet, gewogen; sein Ge-

*) Alle diese Gewichte sind als Gramme und deren Bruchtheile zu betrachten.

wicht betrug 1,899. Der Gewichtsverlust ist die Menge der in der Asche befindlichen löslichen Salze, hier also

2,000
— 1,899
0,101

und auf 100 Gewichtstheile berechnet, gleich

5,050.

Die weitere Untersuchung wurde ganz nach der bewährten Anleitung zur Analyse der Asche von Pflanzen oder organischen Substanzen überhaupt von Dr. G. C. Wittstein vorgenommen, und ergab folgende Resultate, auf 100 Gewichtstheile berechnet.

Ich stelle zur bessern Uebersicht die Analyse des Herrn Jessler neben die meinige.

	Zenger.	Jessler.
Kali	1,729	0,256
Natron	3,837	4,028
Kalk	48,937	43,655
Magnesia	1,047	1,361
Alaunerde	0,029	0,225
Eisenoxyd	1,184	0,388
Manganoxyduloxyd	0,342	—
Chlor	1,564	0,770
Jod	0,043	—
Brom	0,017	—
Kohlensäure	32,450	26,229
Schwefelsäure	2,555	10,832
Kieselsäure	5,555	7,822
Phosphorsäure	0,711	3,054
Natrium	—	0,504
	100,000	99,124.

Die 0,504 Natrium waren nach Herrn Jessler mit 0,770, Chlor zu 1,274 Chlornatrium verbunden.

Da nun wohl Jod, hingegen Brom noch nie in Süsswasserpflanzen nachgewiesen wurde, ich jedoch dasselbe als Begleiter des Jods darin vermuthete, so war mir in erster Linie

die Aufgabe gestellt, die Anwesenheit des Broms, neben Chlor und Jod qualitativ zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke schlug ich folgenden, wohl den einfachsten Weg ein. 10,0 Asche wurden mit kaltem Wasser ausgelaugt und filtrirt. Da die Lösung nur schwach alkalisch reagirte, wurde, um das Entweichen von Jod und Brom zu verhindern, etwas kohlensaures Natron zugesetzt und concentrirt. Dabei schieden sich die meisten Salze, mit Ausnahme der der Alkalien, in Krystallen ab, und liessen sich durch Filtriren entfernen. Die Mutterlauge (das Filtrat) sättigte man mit Chlorwasserstoffsäure und fügte dann Chlorwasser hinzu, wodurch das vorhandene Jod frei, jedoch durch das überschüssige Chlor in Jodsäure übergeführt, und zu gleicher Zeit auch das Brom in Freiheit gesetzt wurde, welch' letzteres durch Schütteln mit Chloroform in dieses aufgenommen, nicht nur seine characteristische Färbung, sondern auch seine Reaction auf organische Stoffe, intensiv orangegelbe Färbung des Stärkmehles, zeigte. Die Anwesenheit des Broms war hiermit evident nachgewiesen.

Bevor ich zu der von mir angewendeten quantitativen Bestimmungsweise, resp. der Trennung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers übergehe, will ich noch einige Fällungsmethoden für Jod besprechen, die ich durchgeführt habe.

Der Ausgangspunkt derselben ist die Fällung des Jods in schwach saurer Lösung, bei Gegenwart von Chlor und Brom, als Kupferjodür.

Es wäre allerdings möglich, diese Fällung, auch quantitativ mit schwefelsaurem Kupferoxyd allein durchzuführen; das erhaltene Resultat müsste jedoch verdoppelt werden, da hierbei nur die Hälfte des Jods (als Kupferjodür) gefällt, und die andere Hälfte in Freiheit gesetzt wird. Durch gleichzeitigen oder vorherigen Zusatz von Reductionsmitteln, SO^2 oder FeO,SO^3 kann, wie bekannt, die vollständige Fällung des Jodes als Cu^2J erzielt werden.

Das durch Fällung erhaltene Halbjodkupfer enthält, bei 40° C. getrocknet, 4 % Wasser, ist also Cu^2J, Aq. oder Cu^2O, HJ. In Folge dessen löste ich in einer Porzellan-

schale 5 Gewichtstheile Kupfervitriol und 8 Gewichtstheile Eisenvitriol in dem nöthigen Wasser und setzte, da sich etwas Eisenoxyd abgesetzt hatte, Chlorwasserstoffsäure bis zum Verschwinden des Eisenoxydes zu.

Mit dieser Lösung erfolgte die Fällung des sämmtlichen Jods, ebenso, als wenn ich mit gleichen Volumen Kupfer- und Eisenvitriollösung, wie sie als Reagentien vorgeschrieben sind, eine sehr verdünnte Lösung von Jodkalium versetzte. Es wollte mir jedoch nicht gelingen, durch dieses Mittel, Kupfer- und Eisenvitriol im richtigen Verhältniss, in einem Aschenauszuge einen Niederschlag zu erhalten, obwohl ich mich durch ein anderes Fällungsmittel überzeugt hatte, dass in demselben Auszuge Jod, wenn auch in äusserster Verdünnung, vorhanden war. Ich werde etwas weiter unten nochmals darauf zu sprechen kommen, nachdem ich noch eine Jodbestimmung durch Fällung nach Dr. F. Mohr erwähnt habe.

Derselbe schlägt folgenden Weg vor. In 200 CC. klarer Flüssigkeit, aus Kupferchlorür, Salmiak und Wasser, brachte der erste Tropfen einer Jodkaliumlösung, welche 1 % Jod in Gestalt von 1,308 Jodkalium im Liter enthielt, sogleich eine starke Fällung hervor.

Da aus derselben Pipette 32 Tropfen auf einen Cubikcentimeter gingen, so enthielt dieser Tropfen $\frac{0{,}01}{32} = 0{,}0003$ Jod, diese betragen auf 200 CC. $\frac{3}{2000000}$ Jod, die noch angezeigt wurden.

Bei dieser vollständigen Fällung des Jods aus seinen löslichen Salzen bedarf man weder des Palladiums, noch des Thalliums.

Gegen Palladiumoxydul zeigte sich eine etwas geringere Empfindlichkeit, wie gegen die Kupferchlorürlösung.

Eine sehr verdünnte Jodkaliumlösung wurde durch fernere Zusätze von Wasser immer mehr verdünnt und davon in zwei neben einander gestellte Gläser gegossen, das eine mit verdünnter, durch Salmiak geklärter, Kupferchlorür-, das andere mit Palladiumlösung gefällt. Gegen Ende gab das

Kupferchlorür noch eine milchige Trübung, die Palladiumlösung aber nichts mehr.*)

Ich möchte hier mit Gewissheit behaupten, dass Mohr die Schwerlöslichkeit des Kupferchlorürs für sich in Wasser nicht beachtet hat, wegen zu geringem Zusatz von Salmiak das Kupferchlorür herausfiel und die milchige Trübung erzeugte, während er annahm, dass die Trübung Kupferjodür sei.

Wollen wir folgende Punkte etwas näher betrachten.

Das Grundprincip und der Ausgangspunkt des Mohr'schen Verfahrens ist, streng genommen, identisch mit dem durch Kupferoxydul, denn in beiden Fällen haben wir es mit der niederen Oxydationsstufe des Kupfers zu thun, ob Oxydul oder Chlorür ist gleichbedeutend, da die neben der Hauptreaction entstehenden Nebenreactionen nur insofern beachtenswerth sind, als sie vielleicht lösend oder zersetzend auf das entstandene Kupferjodür wirken könnten. Diess ist nun auch wirklich der Fall, da nach meinen Beobachtungen das, bei Anwendung von Eisenvitriol entstehende Eisenoxydsalz das Kupferjodür in nicht geringer Menge löst, wie auch schon Dr. Fleischer gefunden hat.

Derselbe schlägt als Reductionsmittel das Zinnchlorür vor; die Fällung sei vollständig, und das Zinnchlorür wirke nicht im Mindesten lösend auf Kupferjodür.**) Beide Angaben habe ich vollkommen richtig befunden.

Aus allen diesen Versuchen folgt, dass die Fällung des Jods, neben Chlor und Brom, als Kupferjodür bei der Bereitung des Jods im Grossen, wo es auf einen verhältnissmässig geringen Verlust an Jod nicht ankommt, immerhin mehr als die Genauigkeit bietet, welche die chemische Grossindustrie verlangt; zu quantitativen Bestimmungen des Jods in ausserordentlichen Verdünnungsgraden, wie sie uns bei der Analyse der Aschen und mancher Mineralwässer begegnen, dürfte

*) Mohr, Zeitschrift von Fresenius. XII. Jahrgang. 4. Heft.

**) Dr. Emil Fleischer, Titrirmethode als selbstständige quantitative Analyse. §. 33. Kupfer- und Jodbestimmung. pag. 73.

jedoch keine dieser Fällungsmethoden völlig befriedigen, wir werden daher noch immer zu einem andern Fällungsmittel, dem Palladiumoxydul, greifen müssen.

Dr. Mohr giebt an, dass mit Kupferchlorür noch eine milchige Trübung entsteht, wenn Palladiumsolution keine Reaction mehr zeigte. Wie schon oben bemerkt, erhielt ich in einem sehr verdünnten Aschenauszuge, selbst nach längerem Stehen, keinen Niederschlag von Kupferjodür; auf Zusatz von Palladiumsolution dagegen erfolgte sogleich in derselben Flüssigkeit ein Niederschlag. Dass der Niederschlag wirklich Jodpalladium war, erwies sich dadurch, als ich denselben getrocknet in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzte, wobei das Jod in deutlich wahrnehmbaren violeten Dämpfen entwich.

An Empfindlichkeit kann daher keines der bisher bekannten Fällungsmittel das salpetersaure Palladiumoxydul ersetzen.

Es wird mir bei der Untersuchung anderer Wasserpflanzen auf Jod und Brom, die ich gegenwärtig in Arbeit habe, Gelegenheit geboten sein, die Verdünnungsgrade, bei welchen die Palladiumsolution noch eine Reaction zeigt, genauer festzustellen.

Die quantitative Bestimmung des Jods und Broms bewerkstelligte ich auf folgende Art. Als Basis diente mir das Verhalten des Silberchlorids, Silberbromids und Silberjodids zu den verschiedenen Concentrationsgraden des Ammoniaks.

Zur Fällung wurde eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (1 : 4) verwendet. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit 5 procentigem Ammoniak-Liquor behandelt; es löste sich das Chlorsilber, im Rückstande blieben Jod- und Bromsilber. Letztere wurden abfiltrirt, und aus dem Filtrate das Chlorsilber mit Salpetersäure gefällt.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag von Brom- und Jodsilber wurde ausgewaschen und mit starkem (15 procentigem) Ammoniakliquor behandelt; es löste sich nur noch das Bromsilber, welches ebenfalls abfiltrirt und aus dem Filtrat mit Salpetersäure gefällt wurde.

Sämmtliche Operationen, wie Digeriren, Fällen, Filtriren und Auswaschen, wurden unter möglichstem Abschluss des Lichtes vollzogen.

Der Versuch, eine kleine Menge Jod aus der Asche der Cladophora glomerata darzustellen, misslang durch den Umstand, dass ich eine zu dünne und weiche Glasröhre benutzte, welche beim Erhitzen schmolz, ehe sich das darin befindliche Jodpalladium zersetzte. Ich nahm nun das Jodpalladium heraus und erhitzte es im Platintiegel, worauf das Jod in starken Dämpfen entwich; auffangen konnte ich dasselbe allerdings auf diese Art nicht, ich habe daher jetzt zur Darstellung des Jods eine noch grössere Menge Asche in Arbeit genommen. Jedenfalls verlangt das Jodpalladium zur Zerlegung in seine Bestandtheile eine ziemlich hohe Temperatur.

Herr Karl Petter bemerkte noch, dass bei seinen Versuchen der Gewichtsverlust der Clad. glom., bei 110° C. getrocknet, 8 % betrug.

Herr Jessler berechnete, dass 1 Pfund bayer. ($18^2/_3$ Unzen) der trockenen Alge 0,23431 Gran, mithin 1 Centner 23,431 Gran Jod liefert.

Nach meiner Analyse beträgt der Gehalt der Pflanze an Asche 52,850 %, und in einem Centner Asche befinden sich 21,5 g. Jod und 8,5 g. Brom. Der grosse Aschengehalt besteht hauptsächlich in Kalk, und hat seinen Ursprung in dem sehr kalkreichen Wasser des Zengermooses.

Abgesehen von einer Analyse des Prof. Kaiser, beweisen diess die Tuffsteinlager und die östlich gegen Erding streichenden mächtigen Schichten jener eigenthümlichen weissen Bodenart, Alm genannt. Jedenfalls hat der Tuff und Alm seine Entstehung der Isar zu verdanken, welche den kohlensauren Kalk gelöst enthielt und ihn im Erdingermoos absetzte.

Ein Stück gesundes Holz, welches nicht lange Zeit in dem das Zengermoos begrenzenden Bache, der Goldach, befestigt wird, verliert durch Imprägnirung mit dem Kalk die

Fähigkeit des Schwimmens. Das Bett des Baches bilden grösstentheils Alm und Tuff. Daher stammt jedenfalls der grosse Kalkgehalt des Bodens und der Pflanzen, sowie die theilweise alpine Flora jenes Distrikts. So gedeihen hier sehr gut die gelben wohlriechenden, fleischigblättrigen Aurikel (Primula auricula) mit bepudertem Schafte, ebenso verschiedene Enziane, wie Gentiana lutea, purpurea, pannonica, acaulis, punctata.

Dass der Kalk in der Clad. glom. grösstentheils als kohlensaurer präexistirt, ist daraus ersichtlich, dass die Pflanze mit Säuren stark braust, eine übrigens schon länger bekannte Thatsache.

Wie veränderlich die Bestandtheile einer und derselben Pflanze, je nach ihrem Standpunkte sind, ist aus den Analysen von Herrn Jessler und mir zu ersehen. Ersterer hatte die Pflanzen aus Brunnwasser, ich dieselben aus sehr kalkhaltigem Wasser gesammelt. Es würde nun kaum möglich sein, in solchem Wasser, auch bei sehr starker Concentration, Jod unmittelbar nachzuweisen; die Wasserpflanzen haben aber die Fähigkeit, das Jod und Brom, auch bei den äussersten Verdünnungsgraden, auszuscheiden und aufzuspeichern.

Ich glaube, nach meinen bisherigen Erfahrungen bei der Cladophora und andern Wasserpflanzen, behaupten zu dürfen, dass das Jod und auch das Brom in den Binnenwasserpflanzen in einer bis jetzt kaum geahnten Verbreitung vorkommt, ja, dass diese Körper auch mit Bestimmtheit in Landpflanzen nachgewiesen werden können.

So sagt schon der mit Unrecht verkannte verdienstvolle Karl Sprengel, dem wir mit besserem Rechte das Verdienst, der Gründer der neuen wissenschaftlichen Landwirthschaft zu sein, zusprechen können, als Liebig, welch letzterer nur auf Sprengel's Theorien fortbaute und den bloss mit einem Fehler, den man Liebig allerdings nicht im geringsten vorwerfen konnte — den zu grosser Bescheidenheit bei sei-

nen gediegenen Kenntnissen — behafteten Sprengel mehr als nur ignorirte, Folgendes:

„Höchst wahrscheinlich wird das Jod in allen Bodenarten enthalten sein, die reich an Kochsalz sind. Ich fand es in geringer Menge in dem Untergrunde der Marschen, an der Küste der Nordsee."

„Ob das Jod zu den Nahrungsmitteln der Pflanzen gehöre, ist noch nicht ermittelt, da indess zu vermuthen steht, dass es über kurz oder lang darin aufgefunden wird, so wollen wir etc."*) Dass das Mangan als Manganoxyduloxyd in der Asche war, bewies die Chlorentwickelung bei der Behandlung der Asche mit Chlorwasserstoffsäure.

Die von Liebig fast vollständig verläugnete Alaunerde finde ich bei jeder Aschenanalyse.

Dasselbe Resultat wurde sehr häufig im Wittstein'schen Laboratorium, ausserdem auch von Fachmännern wie Sprengel, Boussingault und Anderen, die so viel für die Landwirthschaft geleistet haben, erhalten, das heisst die Alaunerde wurde immer und oft in verhältnissmässig grosser Menge in Pflanzenaschen gefunden, und so können wir nicht anders als die Alaunerde einen Bestandtheil der Pflanzen und gewiss auch einen wichtigen nennen.

Bei der ungeheuern Verbreitung der Binnenwasserpflanzen ist es leicht möglich, dass die Gewinnung des Jods daraus zu einem Zweige der chemischen Industrie erwachsen kann.

Ich werde mein Augenmerk darauf richten, sowohl Wasserpflanzen, wie Landpflanzen in möglichst grosser Zahl auf Jod und Brom zu prüfen. Gegenwärtig habe ich eine andere Wasserpflanze, die Lemna minor, das sogenannte Entenflott in Arbeit. Dieselbe zeichnet sich vor der Cladophora glomerata durch einen weit grösseren Gehalt an in Wasser löslichen Salzen aus und in bedeutender Menge tritt darin Jod, namentlich aber das Brom auf.

---

*) Karl Sprengel, Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten. I. Theil. p. 334. Göttingen bei Vandenhoeck und Ruprecht 1831.

Die genauen quantitativen Angaben folgen später.

Jedoch kann man schon jetzt aussprechen, dass Jod und Brom gewiss in weit grösserer Verbreitung in den Pflanzen vorkommen.

Das Reinigen von Oleum Cacao.

Von A. Hirschberg — Sondershausen.

Das beim Pressen der Cacaobohnen mehr oder weniger durch das Pulvrige derselben oder auch sonst dunkler gefärbte Oel wird gewöhnlich durch Filtriren durch gut getrocknetes Papier gereinigt, kommt auch gereinigt in leidlicher Qualität im Handel vor. Man kann aber das Filtriren ersparen, wenn man das rohe Oel in einem cylindrischen Gefässe mit kochendem Wasser verflüssigt, das Gemisch stark umrührt, und in gelinder Wärme so lange flüssig erhält, bis alle Cruditäten sich zu Boden gesetzt haben und das Oel vollkommen klar erscheint. Man lässt dann erkalten, erwärmt die Wandungen des Gefässes, lässt das Wasser ablaufen und erhält einen festen Cylinder von Cacaobutter, dessen unteren gefärbten Theil man mit einem erwärmten scharfen Messer von dem oberen trennt. Es resultirt auf diese Weise ein weisses Product, welches nachbleicht, selbst wenn das käufliche Oel nicht ganz weiss war.

Schreiber dieses hat früher grosse Mengen roher Cacaobutter auf solche Weise gereinigt und wahrgenommen, dass sich stets über dem mechanisch beigemengten Cacaopulver ein grauer Satz ausschied, welcher die Färbung der Masse bedingen dürfte.

Kurze Notizen aus der Praxis.

Von C. F. Schulze in Jena.

I. Electuarium e Senna.

Das Gähren und Sauerwerden der Sennalatwerge ist eine alte allbekannte Sache. Schon bei Manchem, dem die

übergelaufenen Kruken von den Patienten mit der Frage: „Ist dies noch zu gebrauchen oder ist es verdorben?“ remittirt wurden, oder bei dem sich das gährende Electuarium durch Abwerfen des Deckels vom Vorrathsgefässe, Raum in der engen Kruke verschafft hatte, wird der Wunsch nach irgend einem Auskunftsmittel zur Vermeidung dieses Uebelstandes laut geworden sein, namentlich in kleineren Geschäften, wo das Präparat nicht so häufig gebraucht wird. Es wurde in den Pharmacopöen vorgeschrieben, das Electuarium nur in kleinen Mengen vorräthig zu halten und es an einem kühlen Orte aufzubewahren. Doch auch diese Vorsichtsmassregeln hielten nicht immer Stand und es blieb die alte üble Geschichte, das Electuarium e Senna ging im Hochsommer fast immer in Gährung über. Um eine bessere Haltbarkeit zu erzielen, empfiehlt Hager in seinem neuesten Commentar zur Pharmacopoea German. anstatt des Syrupus simpl. eine Mischung aus 20 Theilen Glycerin und 30 Theilen Zuckersyrup anzuwenden. Trotz dieser Aenderung ist es dennoch nothwendig, die Latwerge bei der Bereitung zu erhitzen und die alten Vorsichtsmassregeln beizubehalten. Um die getadelten Uebelstände zu heben, habe ich den Syrupus simpl. aus der Vorschrift ganz weggelassen und denselben durch officinelles Glycerin ersetzt, wogegen irgend ein Bedenken wohl kaum vorliegen möchte. Die Vorschrift der Pharmacopöe giebt, nach dieser Abänderung bereitet, schon auf kaltem Wege eine Latwerge, die an Haltbarkeit und Geschmack nichts zu wünschen übrig lässt. Ich möchte die Abänderung der Vorschrift der allgemeinen Prüfung und Beurtheilung der Collegen überlassen, vielleicht findet sie auf diese Weise Aufnahme in die zweite Auflage der Pharmacop. des deutschen Reiches.

II. Borax

lösst sich ausser den bekannten Lösungsmitteln auch in Glycerin und zwar in sehr grosser Menge. Ein Theil officinelles Glycerin nimmt die gleiche Menge Borax auf. Auch Borax und Weinstein, beide gepulvert, lösen sich bei gelinder Wärme gleichzeitig in Glycerin leicht auf.

III. Narceïn.

Es ist eine merkwürdige Erscheinung, dass sich Narceïn in concentrirter oder mässig verdünnter Salzsäure erst vollkommen löst und dann nach einer Weile, wie durch einen Zauberschlag, zum Krystallbrei erstarrt.

Notiz vom Receptirtisch.

Zur Warnung für andere Fälle diene, dass folgende Ordination gemacht wurde und kaum, als das Glas verkorkt und verbunden war, sich so stark erhitzte, dass eine Explosion entstand und der ganze Inhalt siedend heiss dem betreffenden Pharmaceuten ins Gesicht spritzte.

Derselbe war mehr als einen halben Monat arbeitsunfähig, hatte eine schwere Augenentzündung durchzumachen, und glaubte man im Anfang, dass er ein Auge ganz verliere. Doch die Sache ging besser ab und ist derselbe wieder hergestellt.

Die Ordination war folgende:

Rp. Kali hypermangan. cryst. 10,0
Alcoholis, Aq. destillat. ann. 15,0
DS. Aeusserlich.

Es wurden mehrere Versuche schon angestellt und explodirte die Flüssigkeit immer, wenn das Glas verschlossen war.

München. *Wn.*

Verfälschungen der Rhabarber.

Von Howie.

1. Gelbwurzel im Rhabarberpulver.

Die Probe auf Gelbwurzel, wie sie Pereira, Christison u. a., zuletzt noch Maisch angaben, erfordert die Darstellung einer Rhabarbertinctur oder Abkochung und ist nicht sicher, da es schwierig ist, die rothbraune Farbe in Gegenwart der tiefgelben Farbe der Rhabarber zu unterscheiden. Howie's

Bestreben, ein Menstruum zu finden, das den Farbstoff der einen Drogue extrahirt, ohne den der andern anzugreifen, war theilweise ohne Erfolg wegen der verschiedenen Bestandtheile der verschiedenen Rhabarber-Arten. Von Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether und Chloroform giebt Howie neben Aether dem Chloroform den Vorzug, weil es leicht das Curcumin löst und wegen seiner leichten Verdunstbarkeit in kurzer Zeit eine Anzahl Untersuchungen gestattet. In Aether ist die Chrysophansäure löslicher wie in Chloroform.

Die Methode ist folgende: Numerirte, etwa 3 Quadratzoll grosse Stückchen weisses Filtrirpapier werden auf eine Glasplatte gelegt und in eine Ecke derselben etwa 30 Centig. der zu prüfenden Rhabarberpulver, möglichst aufgehäuft, gebracht; mit einem Stückchen Papier wird plattgedrückt und in die Mitte des Häufchens vorsichtig Chloroform getröpfelt, so dass es nach der Peripherie durchziehen kann, die löslichen Theile aufnimmt und sich etwa 1 Zoll um das Pulver ausbreitet. Nach dem Trocknen findet man einen mehr oder minder intensiven gelben Flecken rings um das Pulver. Bei echter, hellgefärbter, ostindischer Rhabarber ist der Flecken kaum wahrzunehmen; billigere und dunklere Sorten geben schöngelbe Flecken, während die englischen hellgelben Pulver dunklere Flecken geben wie die dunkelsten ostindischen. Ist Gelbwurzel darin enthalten, so ist der Flecken auch schön gelb, und man prüft weiter, wie folgt.

Auf den Theil des Papiers, über welchen das Chloroform sich ausgebreitet hat, bringt man eine ganz kleine Menge Borax und zwar auf die dunkelst gefärbte Stelle. Mittels eines Glasstäbchens lässt man einen Tropfen Salzsäure über den Borax fliessen. Ist Gelbwurzel vorhanden, so entsteht in wenigen Secunden ein deutliches Roth, das mit Natronlösung schwarz oder schwarzgrün wird, während bei echtem Rhabarber, ausser einer geringen Bleichung, keine Farbenveränderung eintritt. Ein Tropfen Natronlösung verändert den gelben Flecken der Gelbwurzel zu mehr oder minder braun, während reine Rhabarber eine hellröthliche Färbung giebt. Für feine Untersuchungen ist eine gesättigte Lösung von Bor-

säure dem Boraxpulver vorzuziehen. Man kann auf diese Weise einen Gehalt an Gelbwurzel bis 0,05 Proc. entdecken.

Da sich im Gefolge der Gelbwurzel oft auch Mehl oder Stärke befindet, so ist jedes Rhabarberpulver, in welchem sich Curcuma vorfindet, als verdächtig anzusehn.

2. Europäische Rhabarber im ostindischen.

Die Farbenverschiedenheit in den auf dem Papier hervortretenden Flecken lässt eine Prüfung auch darauf wünschenswerth erscheinen. Echte, ostindische, geschälte, helle Rhabarber giebt einen kaum wahrnehmbaren Flecken, dunkler gefärbte einen leicht gefärbten, die Rindenschicht einen deutlich gelben Flecken, ebenso der mittlere Theil wurmstichiger Stücke. Englische, selbst sorgfältig ausgesuchte Rhabarber giebt eine dunkelgelbe Färbung, ebenso französische. Türkische Rhabarber giebt Resultate, die dem ostindischen gleich sind. Die chemischen und physikalischen Verschiedenheiten der Rhabarbersorten lassen diese Prüfung, die nur bei Tage vorgenommen werden kann, schwierig erscheinen. (*Pharm. Journ. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVI. 4th. Ser. Vol. IV. 1874. pag. 16 seq.*). *R.*

Die Dattelpalme und ihre Producte.

Von Gastinel Bey.

Die Dattel war schon dem grauesten Alterthum bekannt. Sie gedeiht in dem weiten Terrain des Wendekreises des Krebses von dem Atlantischen Ocean bis zum Industhal, zwischen dem 12° und 37° nördlicher Breite. In diesem ungeheuern Gebiet ist sie, wie der Bambus Ostasiens und die Cocosnuss der Tropengegenden, das kostbarste Geschenk der Natur an den Menschen, denn sie genügt allen seinen wesentlichsten Bedürfnissen: Speise, Kleidung, Wohnung, Küchengeschirr u. s. w. Die Dattel ist der gewöhnlichste Baum im ganzen Nilthale und kommt in immer steigender Zahl von dem Dorf Ibrim in Unternubien bis zum Mittelmeer vor.

Eine merkwürdige Eigenthümlichkeit der Dattel von Unternubien ist, dass von dem obern Theil der Wurzel 3 bis 15, mehr oder weniger divergirende, gleich hohe Blüthenstengel verschiedenen Geschlechts hervorspriessen und die Fortpflanzung ermöglichen. Die Dattel bietet einen schönen Anblick, wenn aus den überragenden Blättern riesige Fruchtbüschel herabhängen, die oft ein grosses Gewicht erlangen. Die Datteln von Ober-Aegypten und der Oase sind die delicatesten. Man lässt dieselben nicht an dem Baum reifen. Sie werden reif, nachdem man sie nach dem Einsammeln einige Tage der Sonne ausgesetzt hat, und bilden dann eine feine, süsse, nahrhafte und leicht verdauliche Frucht. Die auf dem Markte zu Kairo in Massen vorkommenden frischen Datteln sind die rothen, von den Arabern Balah ayany genannten, und die gelben Zuckerdatteln, Balah ama'at. Die ersten haben ihren Namen von ihrem Stammorte in Ober-Aegypten, die zweiten werden bei Bedrechyn, Zaggarah und Ghyza gesammelt. Sie sind dunkelgelb, kleiner als die erstern und gehen bald in saure Gährung über.

Die grösste Menge der Datteln wird nicht frisch genossen, sondern dient getrocknet zur Nahrung im Winter oder zum Export. Sie werden dazu in grosse Kuchen gepresst, welchen die Araber vom Sinai Mandeln zusetzen und in Gazellenhäute gepackt nach Kairo zu Markte bringen. In Aegypten producirt die Dattel eine grosse Menge Fruchtvarietäten, verschieden in Grösse, Gestalt, Farbe, Zeit der Reife, Süssigkeit und Leichtigkeit der Aufbewahrung. Man hat gegen 20 Varietäten, welchen die Aegypter mehr oder weniger komische Namen gegeben haben.

Doch nicht allein die Frucht, alle Theile der Dattelpalme sind nutzbar und hoch geschätzt. Der Stamm (arabisch Guishé) dient zu verschiedenen Ackerbauzwecken und zum Häuserbau. Die Aeste (Dierid) oder vielmehr die Blattstengel werden beim Häuserbau als Querspreizen benutzt, ferner zu Flechtwerk wie Hühnerkörbe, Bettstellen, Stühle u. s. w. Die Blattstiele (Taraf-el-Orsoum) werden geklopft und als Besen u. s. w. gebraucht. Die Blättchen (Khou)

werden zu Matten, Körben, Fliegenklatschen u. dgl. verarbeitet. Die häutigen, aus gekreuzten Fasern (Lijf) bestehenden Blattscheiden liefern das Material zu haltbaren Seilen, ebenso die faserigen Blüthenstiele. Die Frucht (Balah or tamr) dient nicht blos als Speise, durch Pressen wird ein Syrup dargestellt, der viel gebraucht wird. Wegen ihres Schleimgehalts werden trockne Datteln mit andern Früchten, wie Brustbeeren, Feigen, Rosinen gemischt und daraus Tränke gegen Brustleiden bereitet.

Die chemische Zusammensetzung der Datteln ist in allen Varietäten dieselbe, nur die Verhältnisse variiren bedeutend. Sie bestehen aus: Wasser, Schleim, Gummi, Pflanzeneiweiss, krystallisirbarem und unkrystallisirbarem Zucker, Parenchym, Cellulose und mineralischen Salzen. Ferner enthalten sie Cumarin ($C^{18}H^6O^4$).

In Aegypten werden die trocknen Datteln zur Darstellung von Spiritus benutzt, namentlich die von Ibrim. Nachdem die Steine entfernt sind, werden die Früchte in dem doppelten Gewicht Wasser bei 25° bis 30° C. eingemaischt, bis eine gute Gährung eingetreten ist. Der daraus destillirte Spiritus ist schwach und von empyreumatischem Geruch, herrührend von einem Oele, das sich auf der Oberfläche des Rückstandes findet. Der gereinigte Spiritus hat 46 bis 50°, wird viel consumirt, nachdem darin Mastix oder Anisöl gelöst ist. Länger dauernde Gährung giebt einen guten Essig.

Die feinen gelben Früchte von Rosetta und Burlos werden noch etwas unreif conservirt und sind in Europa sehr gesucht. Es wird dabei die Oberhaut entfernt, die Enden abgeschnitten, der Stein durch ein Stückchen Holz herausgestossen, die Früchte werden dann in Wasser gekocht, um den adstringirenden Stoff zu entfernen, in Körben getrocknet und in glasirte Töpfe gebracht. Darüber wird heisser concentrirter Zuckersyrup gegossen, nach 6 Stunden, durch das Wasser der Datteln verdünnt, abgegossen und wieder concentrirt. Es werden mehr Datteln zugefügt, in die man geröstete Mandeln oder Pistazien, um die Gestalt zu erhalten, gesteckt hat.

Nachdem der Syrup steif gekocht ist, wird das Ganze in irdene Töpfe gebracht und etwas mit Citronenöl aromatisirter Zucker darüber gestreut.

Die Steine (Naoua) finden mehrfache Anwendung. Die nomadisirenden Araber der Wüste pulvern die Steine, mischen sie mit ordinären Datteln und formen daraus Kugeln, die, etwas getrocknet, als Kameelfutter dienen. Die grössern Steine werden zugeschnitten, durchbohrt und geben Perlen für Rosenkränze. Auch als Brennmaterial dienen dieselben vielfach. Die Chinesen sollen Kohle von Dattelkernen ihrer Tusche beimischen, auch gebrauchen sie diese Kohle als Zahnpulver.

Natürlich werden Bäume von so grossem Nutzen möglichst geschont. Gewöhnlich werden die männlichen umgehauen, wenn sie zu zahlreich werden, oder die weiblichen, wenn sie wegen hohen Alters keine Früchte mehr tragen. Vorher wird ein milder Saft von ihnen abgezapft, indem man die Bäume bis ins Mark horizontal anbohrt und als Leiter eine Röhre einsetzt. Diese Palmmilch gährt in wenigen Stunden und liefert einen schmackhaften Wein. Aus dem abgehauenen Baume wird der Endschoss (Goumar) fortgenommen, der weiss ist, aus mehreren schuppenförmigen Lagen von der Consistenz der frischen Mandeln besteht und einen sehr gesuchten Kohl liefert.

Der Abhandlung von Gastinel Bey fügt der Herausgeber des Journal of Applied Science noch einige Nachträge zu.

Die Datteln müssen gesammelt werden, wenn sie noch fest und sauer sind, dann in Haufen geschichtet zur Nachreife gebracht. Es sind schon bis 4 Centner Früchte von einem Baume geerntet worden und nirgend ist der Baum so ertragfähig wie in Aegypten. Der Farbe nach kann man die Datteln etwa in drei Klassen theilen: rothe, gelbe und weisse; die von Ober-Aegypten und der Oase sind die geschätztesten. Sie reifen in Ober-Aegypten etwa Ende Juni, in Mittel- und Unter-Aegypten einen Monat bis 6 Wochen später. Das Stammland der Dattelpalme ist nicht genau bekannt; die Araber geben Arabia felix an, in Aegypten scheint sie sich von den ältesten Zeiten her eingebürgert zu

haben. In den Städten, z. B. Kairo, stehen die Dattelpalmen zwischen den Häusern, rings um die Moscheen, in Gärten, oft bis 22 Meter hoch. Die höchste in Kairo stand nahe Kair-Nil, c. 28 Meter hoch; sie wurde 1871 vom Winde umgebrochen und so kam der Patriarch der Dattelpalmen um, den die Gelehrten, welche Napoleon I begleiteten, erwähnen, und der etwa 200 Jahre alt war. Strabo giebt an, dass in Aegypten nur im Bezirk Theben gute Datteln wüchsen, wahrscheinlich weil sie nur dort cultivirt wurde.

Gewöhnlich stehen 400 Bäume auf einem Feddan (4500 □ Fuss). Delile giebt in seiner „Flora of Egypt" an, dass man alte und wenig tragende Bäume verpflanze. Ein Jahr vorher werden zwei Stücke Holz über Kreuz etwa 1 Meter unter dem Wipfel in den Baum getrieben, die Keile und Löcher werden mit Schlamm bedeckt und ein Netz zur Befestigung darum gelegt. Das Ganze wird immer nass gehalten. Am Ende des Winters finden sich Würzelchen unter dem Schlamm, unterhalb desselben wird der Baum dann abgehauen und verpflanzt. (*Journal of Applied Science. — American Journal of Pharmacy. 1873. Vol. XLV. 4 th. Ser. Vol. III. pag. 405 s.*). *R.*

Anwendung des Broms in der Analyse.

Zu der in Band 5. S. 422 gegebenen Notiz von Vulpius macht Herr Prof. Kämmerer in Nürnberg aufmerksam, dass er schon 1871 in den Berichten der deutschen, chemischen Gesellschaft, Bd. IV S. 218 auf dieselbe Verwendung des Brom's zur Trennung von Nickel und Kobalt aufmerksam gemacht habe. Die Empfehlung von Dr. Vulpius beansprucht auch keineswegs die Neuheit, sondern sollte mehr als Empfehlung der weiteren Verwendung des Brom's dienen. Jedenfalls war jedoch die frühere Angabe von Kämmerer entgangen und geben wir daher sofort die dankenswerthe Berichtigung wieder. *Redaction.*

B. Monatsbericht.

Ueber Verdampfung und Diffusion.

Professor Odling hat in einem ausführlichen in der Royal Institution of Great Britain gehaltenen Vortrag gezeigt, dass die Geschwindigkeit, mit welcher Körper in chemisch verschiedenen Gasen verdampfen, von zwei wesentlich verschiedenen Faktoren abhängt. Zunächst sind allerdings die Diffusionscoëfficienten des gebildeten Dampfes und der umgebenden Gasatmosphäre von Einfluss, in zweiter Reihe aber auch das Verhältniss des specifischen Gewichtes des Dampfes oder seiner Mischung mit dem umgebenden Gas zu dem specifischen Gewichte des Letzteren.

Ist der sich bildende Dampf specifisch leichter, so entsteht ein aufsteigender Luftstrom über der verdampfenden Flüssigkeit und es kommen in Folge dessen immer neue noch nicht mit Dampf gesättigte Gasmengen mit der Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung, die Verdunstung geht also rasch von Statten; ist dagegen der Dampf schwerer als die umgebende Gasart, so wird die mit Dampf gesättigte Gasschicht auf der Oberfläche der verdunsten sollenden Flüssigkeit lagern bleiben und die weitere Verdunstung ist allein auf den Weg der Diffusion angewiesen, daher z. B. das langsame Verdunsten von Aether in engen Cylindergläsern. (*The Pharmacist from The London Pharm. Journal. Nr. 1874. pag. 332.*). Dr. *G. V.*

Ueber einige Erscheinungen des Ozons, Wasserstoffhyperoxyd's und salpetersauren Ammoniaks.

Nach Heinrich Strube findet bei der Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd durch phosphorsaures Eisenoxydul, welche Horsford zuerst anführte, Ozonbildung statt. Die Ozonreaction auf Jodkaliumstärkepapier trat jedoch nur dann ein, wenn Wasser und Licht nicht fehlten. In einer trocknen Atmosphäre wird selbst nach wochenlangem

Einfluss des Lichtes, der directen Sonnenstrahlen das trockne Ozonpapier ebenso wenig als im Dunkeln gefärbt werden. Licht und Wasser sind beide absolut nothwendig, wenn der Sauerstoff der Luft in den activen Zustand übergeführt werden soll, wenn wir die Erscheinung, dass Sauerstoff durch Electricität in Ozon übergeführt werden kann, als Ausnahme betrachten wollen.

Die Jodreaction tritt ein, wenn phosphors. Eisenoxydul oder eine Mischung von phosphors. Natron und schwefels. Eisenoxydul durch einen Kohlensäurestrom oxydirt oder wenn Jodkalium für sich bei Gegenwart von Wasser durch Kohlensäure zersetzt wird.

Verf. nimmt an, dass sich bei diesen Versuchen ebenfalls Wasserstoffhyperoxyd bilde, welches sich jedoch einer nähern Bestimmung durch die lange Dauer der Versuche entzogen hätte. Ueber eine gleichzeitige Bildung von salpetersaurem Ammoniak kann dahingegen kein Zweifel obwalten und wird Verf. besondere Versuche mit Gasmischungen von Stickstoff und Kohlensäure anstellen.

Durch diese Versuche wird die Behauptung Schönbeins, dass bei jeder Oxydation eine Ueberführung des Sauerstoffs in den activen Zustand nothwendig ist, wieder bestätigt. Verf. giebt dann folgende Oxydationsversuche an, welche mit obigen in Beziehung stehen und die gegenseitige Abhängigkeit des Ozons, Wasserstoffhyperoxyd's und salpetersauren Ammoniaks immer besser zu erklären scheinen.

Wird in eine flache Abdampfschale eine schwache Lösung von Pyrogallussäure geschüttet, diese in einen grösseren flachen Glasteller gesetzt und nachdem sie mit einer Glasglocke bedeckt ist, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so findet mit der zunehmenden Temperatur, eine rasche Verdunstung des Wassers statt. Die an den kalten Wänden der Glasglocke verdichteten Wasserdämpfe sammeln sich in dem Glasteller. Dieses Wasser ist vollkommen neutral und kann Wasserstoffhyperoxyd und salpetersaures Ammoniak darin nachgewiesen werden. Lässt man diesen Versuch einige Tage ohne Unterbrechung andauern, so sind in der dunkler gewordenen Pyrogallussäure bestimmte Purpurogallinkrystalle zu finden, welche durch Ammoniak erkannt werden können. Diese Reaction erhält man früher, wenn man gleich anfangs der Pyrogallussäurelösung etwas Gummi, selbst Hämatin zusetzt. Wird Jodkaliumlösung anstatt der Pyrogallussäure genommen, so bleiben die Erscheinungen dieselben, ausser dass

sich die Lösung färbt und Jodspuren abscheidet. Bromkalium und Chlornatriumlösungen geben diese Erscheinungen nicht. Wird metallisches Zink genommen und einige kleine Streifen Zinkfolie über die kleine Schale, welche das Wasser enthält, angebracht, so tritt dieselbe Erscheinung ein. Wasserdämpfe steigen empor und finden unter der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers, Sauerstoffs und des Zinks, dieselben drei verschiedenen Oxydationserscheinungen statt. Besonders interessant ist die Ueberführung des Bittermandelöls auf dieselbe Weise in Benzoësäure, während Wasserstoffhyperoxyd und salpetersaures Ammoniak mit den Wasserdämpfen entweicht.

Fügt man bei dem Versuche mit Pyrogallussäurelösung Kali hinzu, so färbt sich dieselbe rasch dunkel und in den Wasserdämpfen ist kein Wasserstoffhyperoxyd, sondern nur salpetersaures Ammoniak nachzuweisen. Bei mehreren Versuchen, wo unter denselben Umständen die Entwickelung verschiedener Pflanzen beobachtet wurde, war in den Wasserdämpfen kein Wasserstoffhyperoxyd, aber salpetersaures Ammoniak vorhanden. (*The americain Chemist. Nr. 48. June 1874. p. 454.*). *Bl.*

Verhalten des Kohlenoxydes zu Wasserstoff.

C. Brodie hatte, nach einer früheren Notiz, aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Wasserstoff gemäss der einfachen Gleichung $CO + 2H$, Methylaldehyd COH^2 nicht erhalten können, wenn er den electrischen Funken durchschlagen liess. Es entstand nur Sumpfgas, desgleichen gab Kohlensäure und Wasserstoff Sumpfgas neben Kohlenoxyd. In Folge einer nicht näher ausgeführten Modification gelangte Brodie zu dem Resultat, dass nur Spuren von Sumpfgas neben relativ vielem Methylaldehyd gebildet wird. (*Ann. Chem. u. Ph. 174. 284.*). *C. E.*

Wieviel Chlor verliert Chlorkalk in einer gewissen Zeit.

Folgende Tabellen geben nach Pattenson den Verlust an bleichendem Chlor in verschiedenen Chlorkalkproben in einer bestimmten Zeit, während des Winters und des Som-

mers an. Der Chlorkalk war nach der alten Methode bereitet, der Chlorgehalt nach Penot's Verfahren bestimmt und die einzelnen Proben in Gläser, welche circa $^1/_2$ Pfund aufnehmen, lose verkorkt und in einem Zimmer, vor den directen Sonnenstrahlen geschützt, aufbewahrt worden.

1) Procentgehalt an bleichendem Chlor von 9 verschiedenen Sorten an dem gegebenen Datum.

			A 1	A 2	A 3
Januar	20	1873	28,7	37,4	37,1
„	28	„	28,5	37,3	36,8
Februar	4	„	28,4	37,1	36,6
„	12	„	28,3	37,1	36,4
März	22	„	28,2	36,7	36,0
„	31	„	27,7	36,6	35,8
April	14	„	27,7	36,6	35,8
„	24	„	27,7	36,5	35,8
Mai	6	„	27,6	36,4	35,7
„	24	„	27,3	36,0	35,2
Juni	18	„	26,5	35,4	34,6
Juli	4	„	26,0	35,1	34,3
August	8	„	24,5	33,8	33,2
September	8	„	23,5	33,3	32,3
October	27	„	22,6	32,3	30,9
November	19	„	—	32,2	30,9
Februar	3	1874	20,8	31,2	30,2
			B 1	B 2	B 3
December	11	1872	32,9	35,2	36,7
„	21	„	32,6	34,8	36,4
Januar	2	1873	32,4	34,6	36,1
„	18	„	32,2	34,4	35,9
„	28	„	32,0	34,2	35,7
Februar	4	„	31,8	34,2	35,4
„	12	„	31,6	34,2	35,4
März	22	„	31,6	34,2	35,3
„	31	„	31,3	34,2	34,8
April	15	„	31,3	34,0	34,7
„	24	„	31,2	34,0	34,6
Mai	6	„	31,0	33,9	34,5
„	26	„	30,4	33,4	34,2
Juni	18	„	30,0	32,3	33,3
Juli	4	„	29,6	31,3	33,0
August	8	„	27,9	31,3	31,6

			B 1	B 2	B 3
September	8	1873	26,8	30,3	30,8
October	27	„	„	29,0	29,8
November	19	„	„	28,3	29,0
Februar	3	1874	22,2	27,9	28,0
			C 1	C 2	C 3
Januar	20	1873	31,8	37,6	37,6
„	28	„	31,6	37,5	37,6
Februar	4	„	31,4	37,4	37,4
„	12	„	31,4	37,2	37,4
März	8	„	31,4	37,2	37,4
„	22	„	31,4	37,0	37,3
„	31	„	31,0	36,7	37,0
April	15	„	30,8	36,5	37,0
„	24	„	30,8	36,4	36,9
Mai	6	„	30,7	36,2	36,9
„	24	„	30,5	35,9	36,5
Juni	18	„	30,2	35,0	36,0
Juli	4	„	29,7	34,3	35,8
August	8	„	28,6	32,5	34,3
September	8	„	27,8	31,5	34,3
October	27	„	27,3	30,2	33,2
November	19	„	26,9	29,8	32,9
Februar	3	1874	26,4	28,2	32,3

Hiernach ist bei allen Proben der Chlorverlust in den warmen Sommermonaten grösser, als in denen des Winters.

Folgende Zusammenstellung giebt den Total-Verlust an Chlor, während der 3 Monate bis 24. Apr., der 3 Monate bis zum 8. Sept. und der 3 Monate bis zum 3. Febr. 1874 an.

	3 Monate bis zum 24. Apr.	3 Monate bis zum 8. Sept.	3 Monate bis z. 3. Febr. 1874.
A 1	1,0 %	3,0 %	—
A 2	0,9 „	2,1 „	1,0 %
A 3	1,3 „	2,3 „	0,7 „
B 1	1,0 „	3,2 „	—
B 2	0,4 „	2,6 „	0,4 „
B 3	1,3 „	2,5 „	1,0 „
C 1	1,0 „	2,4 „	0,5 „
C 2	1,2 „	3,5 „	1,6 „
C 3	0,7 „	1,7 „	0,6 „

Der mittlere Chlorverlust aller Proben war während der 3 Monate bis 24. Apr. 0,33 % per Probe und Monat, während der 3 Monate bis zum 8. Sept. 0,86 % per Monat und Probe und während der 3 Monate bis zum 3. Febr. 1874 0,28 % per Monat und Probe. Der grösste Verlust war in dem Monat, welcher mit dem 8. Aug. schliesst und zwar in den einzelnen Proben, wie folgt:

A 1	1,5 %
A 2	1,3 „
A 3	1,1 „
B 1	1,7 „
B 2	1,0 „
B 3	1,4 „
C 1	1,1 „
C 2	1,8 „
C 3	1,5 „

Im Mittel war der Chlorverlust per Monat 1,4 %, wenn alle Proben in Anrechnung kommen.

Folgende Tabelle giebt den mittleren Chlorverlust per Monat von jeder Probe während der ganzen Zeit an.

A 1	0,68 %
A 2	0,52 „
A 3	0,58 „
B 1	0,68 „
B 2	0,60 „
B 3	0,72 „
C 1	0,50 „
C 2	0,90 „
C 3	0,50 „

Im Mittel verlor der ganze Chlorkalk 0,63 % Chlor.

Nach diesen Versuchen ist der Chlorverlust bei dem schwachen Chlorkalk von 28,7 % von dem des starken Chlorkalks von 37 % nicht verschieden. Ob jedoch der Chlorverlust des starken Chlorkalks, wenn er in grössern Massen angehäuft ist, in demselben Verhältnisse fortschreitet, und ob der nach der neuen Methode bereitete Chlorkalk denselben Chlorverlust hat, muss noch ermittelt werden. Ebenso muss untersucht werden, wie der verschiedene Wassergehalt des zur Bereitung des Chlorkalks angewandten Kalks, wie sich die Temperatur, unter welcher das Chlor in den Kammern von dem Kalk absorbirt wurde, zu dem Chlorverlust des unter solchen wechselnden Umständen bereiteten Chlorkalks verhalte. (*The americain Chemist. Nr. 48. Juni 1874. p. 461.*).

Bl.

Eine neue Jodquelle.

Dass die in Nassau gegrabenen Phosphate, ebensowohl wie die spanischen Phosphorite mitunter erhebliche Jodmengen, wahrscheinlich in der Form von Jodcalcium enthalten, ist bekannt. Noch reicher an diesem Körper sind die Phosphorite, welche man in den französischen Départements de Tarn-et-Garonne und du Lot findet. Werden diese Mineralien im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so giebt ein darüber gehaltener mit Stärkekleister getränkter Papierstreif sofort die Jodstärkebläuung. Da nun diese Phosphorite massenhaft auf Superphosphate, sogenannten künstlichen Guano, verarbeitet und zu diesem Behufe mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden, so lag der Gedanke nahe, bei dieser Procedur auch das Jod zu gewinnen zu suchen und P. Thibault hat denselben praktisch verwirklicht. Das Gemenge von Phosphorit und Schwefelsäure fällt nemlich noch heiss aus einem gusseisernen Mischungscylinder in eine mit Backsteinen ausgefütterte Kammer, aus welcher die sich massenhaft entwickelnden Dämpfe mit Hilfe eines kräftigen Aspirators durch eine mit nassem Coaks gefüllte Röhre gesogen werden, in deren wässerigem Inhalt das Jod zurückgehalten wird. Man findet in einem Liter solchen Vorschlagwassers bis zu 8 g. Jod und zwar mit Eisen, aus den Apparaten herrührend, verbunden. Es wird hieraus durch Kupfervitriol als Kupferjodürhydrat gefällt und aus diesem mittelst Schwefelsäure rein abgeschieden. Bis jetzt konnte auf diesem Wege allerdings nur der kleinere Theil des Jodgehalts der Phosphorite gewonnen werden, allein ohne Zweifel ist die beschriebene Methode noch weiterer Vervollkommnung fähig und dann werden Uebertheuerungen des Jods durch Coalition von Speculanten, wie wir sie vor kurzer Zeit erleben mussten, nicht mehr so leicht möglich sein. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. pag. 443.*). Dr. *G. V.*

Wiedergewinnung von Jod aus den Rückständen der Jodoformbereitung.

Die vom Jodoform abfiltrirte Flüssigkeit enthält Jodkalium, jodsaures Kali, kohlensaures und etwas ameisensaures Kali. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird das jod-

saure Kali zu Jodkalium reducirt, dann erwärmt man, filtrirt, neutralisirt mit Salpetersäure und fällt nach Smitt sämmtliches Jod durch salpetersaures Blei. Ein wenig mit gefälltes ameisensaures Blei lässt sich durch Waschen mit Wasser leicht entfernen. Das Jodblei findet als solches Verwendung. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Nr. 216. Aug. 1874. p. 212.*). *Wp.*

Wirkung des Lichts auf Jodkalium.

Eine Reihe von Experimenten, welche Vidau mit Lösungen von Jodkalium, sowie mit Jodkaliumstärkmehlpapierstreifen im Dunkeln, im direkten Sonnenlicht und im zerstreuten Tageslicht gemacht hat, geben durch ihre Resultate stark zu denken hinsichtlich des Werthes der Ozongehaltbestimmungen der Luft, wie sie mit Hilfe des genannten Papieres ja gemacht zu werden pflegen. Es hat sich nemlich gezeigt, dass die Jodkaliumlösungen unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen sich bald durch freigewordenes Jod bräunen und erwähntes Papier sich sogar in hermetisch verschlossenen Flaschen bald bläut, während im Dunkeln unter sonst gleichen Verhältnissen gar keine, im zerstreuten Tageslicht nur eine schwache Reaktion eintritt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. pag. 349.*). Dr. *G. V.*

Ueber den Polymorphismus des Schwefels.

Während man allgemein annimmt, dass die verschiedenen Gestalten polymorpher Körper hervorgebracht werden können durch Krystallisation aus verschiedenartigen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen, hat Gernez gefunden, dass es wenigstens beim Schwefel dieser verschiedenen äusseren Bedingungen nicht bedarf. Bringt man in eine übersättigte oder besser überkaltete Lösung desselben in Benzin einen octaëdrischen Schwefelkrystall, so schiessen sofort ausschliesslich Octaëder an, ebenso ausschliesslich dagegen Schwefelprismen, wenn ein säulenförmiger Schwefelkrystall unter sonst ganz gleichen Umständen in die genannte Lösung gelegt wird. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. pag. 365.*). Dr. *G. V.*

Untersuchungen über Schwefelsäure-Bihydrat.

Während wohl allseitig bekannt ist, wie leicht diese Säure von der Zusammensetzung SO^3, 2 HO, krystallisirt, so findet man die Angaben über die, die Krystallisation begleitenden Umstände und Anderes von einander wesentlich abweichend.

Thenard sagt in der letzten Ausgabe seines Lehrbuchs d. Chemie:

„Setzt man Schwefelsäure einer Kälte von $10-12^0$ aus, so gefriert und krystallisirt dieselbe; ist sie mit 1 Gewichtstheil Wasser verdünnt, so gefriert sie selbst bei 0^0 und darüber."

Nach Gay-Lussac krystallisirt 2 fach gewässerte Schwefelsäure bei 4 oder 5^0; es enthält nach Dalton Schwefelsäure, welche bei 4 oder 5^0 krystallisirt, genau 2 mal soviel Wasser, als die gewöhnliche Säure.

Nach Pelouze und Fremy endlich, setzen sich aus einer auf -4^0 gebrachten bihydratischen Schwefelsäure voluminöse durchsichtige rhomboidale Prismen ab.

Eine beträchtliche Ausscheidung solcher Krystalle aus einer Flasche gewöhnlicher, mit der Zeit etwas verdünnter gewordener Schwefelsäure gab J. Pierre und E. Puchot zu einigen Versuchen Veranlassung.

Setzt man flüssige bihydratische Schwefelsäure in ein Bad von -5 oder 6^0, so sieht man sie gewöhnlich die Temperatur von $+7{,}5^0$ annehmen und je mehr und mehr reichlich Krystalle absetzen. So lange als die ganze Säure noch nicht erstarrt ist, bleibt sie auf dieser Temperatur, während die des Bades durch freiwerdende latente Wärme sich nach und nach bis $+10^0$ und noch höher steigert; erst nachdem die ganze Säure erstarrt ist, kann die Temperatur der Umgebung wieder sinken. Ebenso erhöht sich die Temperatur der Krystalle nicht eher über $+7{,}5^0$, bevor dieselben nicht geschmolzen sind; man konnte sie 48 Stunden auf dieser Temp. erhalten und sie erlitten nur eine geringe Schmelzung (ein späterer Controlversuch stellte den Schmelzpunkt sicher unter $+8{,}5^0$ fest).

Demnach liegt bei $+7{,}5^0$ sowohl der Schmelzpunkt der krystallisirten, als der Erstarrungspunkt der flüssigen bihydratischen Schwefelsäure.

Es konnte übrigens die flüssige Säure, selbst bewegt, unter 0^0 erhalten werden; erst nach Einbringung einer Spur

krystallinischer Säure trat Erstarrung zu, wie es schien, schiefen rhomboidalen Prismen unter Steigerung der Temp. bis + 7,5° ein.

Man machte folgende Kältemischungen:

			Temp. d. Misch.
1.	Eisstücke Krystallisirte Säure	800 g. 200 „	— 25°
2.	Desgl.	800 „ 300 „	— 26,25°
3.	Desgl.	800 „ 375 „	— 26,0°
4.	Desgl.	225 „ 100 „	kaum — 17,5°

ferner:

1.	Eisstücke Flüssige Säure	800 g. 200 „	— 17,5°
2.	Desgl.	800 „ 250 „	— 18,75°
3.	Desgl.	800 „ 300 „	— 9,5°

Die beträchtlichste Temp.-Erniedrigung geben also 8 Eis und 3 krystallisirte Säure und zwar 7° mehr, als Eis mit flüssiger Säure unter gleichen Umständen. Es wurde versucht gewöhnliche Schwefelsäure verschiedener Stärken durch Krystallisation des Bihydrates zu concentriren

Eine solche Säure von 63° Baumé, also ein wenig stärker als Bihydrat, wurde der Temp. von — 7° — 8° ausgesetzt, der von den entstandenen Krystallen des Bihydrats getrennte flüssige Theil zeigte 64° Baumé, dagegen gelang die Concentration einer schwächeren Säure durch dieses Mittel nicht. (*Annales de Chemie et de Phys. 5. Ser. Juin 1874. T. II.*). Dr. *H.*

Umbildung des Phosphors.

Die angestellten Untersuchungen führten L. Troost und P. Hautefeuille zu folgenden Schlüssen:

1) Die Umbildung des flüssigen gewöhnlichen Phosphors in rothen festen Phosphor ist in allen Punkten zu vergleichen mit der Umbildung der flüssigen Cyansäure in Cyamelid.

2) Den dampfförmigen Phosphor betreffend ist constatirt, dass dieser Dampf anfänglich das Tensionsmaximum erreicht, welches der Temperatur entspricht, bei welcher man arbeitet, dass diese Tension dann nach und nach sich während der Bildung rothen Phosphors vermindert, um endlich einen constanten Werth anzunehmen, welches dann die dieser selben Temperatur entsprechende Umwandlungstension ist.

Es giebt also für den Phosphordampf 2 verschiedene Tensionen; die eine entspricht der physikalischen Erscheinung der Verdampfung, die andere der Umwandlung in den allotropischen Zustand.

3) Es lässt sich keine Hypothese aufstellen, welche von der Geschwindigkeit Rechenschaft geben könnte, mit welcher sich diese Umbildungen des Phosphors vollziehen, sobald derselbe in einem Raum gleichzeitig im flüssigen und dampfförmigen Zustande vorhanden ist.

4) Die Bestimmung der den atmosphärischen Druck übertreffenden Tensions-Maxima der Dämpfe, die wegen der Schwierigkeiten, welche sie bietet, niemals versucht war, kann durch eine indirecte Methode, deren Genauigkeit durch Vergleichungen mit einigen directen Bestimmungen ausser Zweifel gestellt ist, ausgeführt werden.

5) Die Eigenschaften des rothen Phosphors variiren mit der Temperatur, bei welcher er erzeugt ist; nur im krystallinischen Zustande zeigt er die Merkmale, welche man an den gut bestimmten Arten desselben kennt. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Ser. Juni 1874. T. II.*). Dr. *H.*

Lösung von Phosphor zu innerlichem Gebrauch.

Die Lösung von Phosphor in Alkohol erfordert ein 12 bis 24stündiges Erhitzen bis nahe zum Siedepunkt des Alkohols. Dagegen löst sich Phosphor in erwärmten Glycerin durch Schütteln schon nach wenigen Minuten. Die Lösung setzt zwar beim Erkalten den grössten Theil des Phosphors wieder ab; durch Zusatz von warmem Alkohol wird dies aber vermieden. Bei Lösung des Phosphors in Glycerin

scheint überdies die Oxydation desselben viel geringer zu sein, als bei der in Alkohol. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Nr. 220. Septbr. 1874. p. 240.*).

Wp.

Ueber Warwickit.

Sowohl die Borsäure, wie die Titansäure sind relativ so seltene Mineralbestandtheile, dass ihr gemeinschaftliches Vorkommen in einem und demselben Mineral auch an dieser Stelle erwähnt zu werden verdient. Es ist dieses der in Amerika gefundene Warwickit, welcher nach Angabe von J. Lawrence in hundert Theilen 30 Borsäure, 23 Titansäure, 36 Magnesia und 11 Eisenoxydul enthält, was der Formel $(5MgO, 3BO^3) + (MgO, FeO)\ 2\,TiO^2$ entspräche. (*Annales de Chimie et de Physique. Novemb. 1874. pag. 425.*).

Dr. *G. V.*

Beitrag vulkanischer Gesteine zur Bildung fruchtbarer Ackererde.

In dieser Richtung angestellte Beobachtungen und Versuche von Boussingault haben gezeigt, dass junges vulkanisches Gestein, wie Trachyt, Basalt, Lava und Rapilli ebenso gut eine an Alkalien und Phosphaten reiche Ackererde als Verwitterungsproduct liefern, wie Granit, Gneis und Syenit, von welchen letzteren sie noch den Vortheil einer leichteren Verwandlung in Pulver voraus haben. Unter den Trachyten ist es besonders der sogenannte Domit, welcher an Alkalisilicaten ausnehmend reich und für die Landwirthschaft entsprechend werthvoll ist. (*Annales de Chimie et de Physique. Nov. 1874. pag. 390.*). Dr. *G. V.*

Ueber passives Eisen.

Bekanntlich versteht man unter passivem Eisen solches, welches seine Löslichkeit in Salpetersäure, sowie die Fähigkeit, Kupfersalze zu reduciren, verloren hat. Nach Regnon

entsteht solches passives Eisen, wenn man einen galvanischen Strom durch Eisen in Salpetersäure eintreten lässt. Wird der Strom unterbrochen, so bleibt das Eisen gleichwohl passiv, dagegen hört die Passivität sofort auf, wenn man den Strom durch das Eisen austreten lässt. Ein Stück passives Eisen kann mit Wasser abgewaschen werden, ohne seine Passivität zu verlieren; auch irgend welche oxydirende Körper zerstören letzteren Zustand nicht, wohl aber reducirende sofort. Regnon glaubt, dass überhaupt die Passivität des Eisens einer gewissen electrischen Kraft zugeschrieben werden müsse, welche den Sauerstoff an der Oberfläche des Metalls fixire und ihn zugleich polarisire. Durch einen entgegengesetzt electrischen Strom müsse dann die Polarisation des Sauerstoffs und damit die Passivität des Eisens natürlich aufgehoben werden und ebenso durch alle Substanzen, welche das polarisirte Sauerstoffgas absorbiren, also durch reducirende Körper. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XX. pag. 292.*). Dr. *G. V.*

Reducirende Wirkung des Aethers auf Kupferoxyd.

1) Wird nach Guerout wasserfreier Aether mit gefälltem schwarzen, über Schwefelsäure getrockneten Kupferoxyd bis zu 280° in einem verschlossenen Gefässe erhitzt, so geht das Oxyd in eine gelbe Masse über. Verdünnte Salzsäure löst aus derselben wenig Kupferoxydhydrat auf und metallisches Kupfer bleibt als grosser Theil zurück. Somit ist fast das ganze Kupferoxyd zu metallischem Kupfer durch den Aether reducirt und der Aether zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt worden.

2) Erhitzt man schwarzes gefälltes Kupferoxyd, welches noch eine gewisse Quantität Wasser enthält, mit Aether in einer verschlossenen Röhre, so findet man anstatt des metallischen Kupfers, wasserfreies Kupferoxydul in der Röhre, welches wohl zuweilen noch etwas metallisches Kupfer enthält, aber dessen Farbe durch eine kleine Menge Oxydhydrat oder durch eine organische Flüssigkeit, womit es getränkt ist, leicht verändert ist. An der Luft getrocknet, nimmt es seine rothe Farbe an und löst sich in Salzsäure sehr leicht auf. Die Flüssigkeit enthält wohl dieselben Producte wie beim vorhergehenden Versuche, aber in etwas grösserer Menge Essigsäure.

3) Die Reduction des Kupferoxydes zu Oxydul oder metallischem Kupfer findet selbst in Gegenwart von Wasser nicht statt, wenn das Kupferoxyd auf trocknem Wege gewonnen war. Der fein zertheilte Zustand, in welchem sich das gefällte Oxyd befindet, scheint die Reaction zu erleichtern.

Nach diesen Versuchen kann der Aether unter obigen Bedingungen als ein kräftiges Reductionsmittel des Kupferoxyds angesehen werden und hängt seine Wirkung von dem Wassergehalte und dem molekularen Zustand dieses Oxydes ab. (*Répert. de Pharm. tom. II. Septembre 1874. p. 551.*).

Bl.

Wasserabsorptionsfähigkeit des metallischen Silberpulvers.

Das metallische Silber, welches durch Reduction des Chlorsilbers mittelst Zink und Salzsäure als ein graues, sehr poröses, lockeres Pulver erhalten wird, vermag nach A. Vogel das Wasser mit einer ungewöhnlichen Hartnäckigkeit zurückzuhalten. Um diese Wasserabsorbtionsfähigkeit zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge desselben auf einem Papierfilter im Trichter mit Wasser übergossen und nach dem vollständigen Abtropfen wieder gewogen, wobei sich herausstellte, dass die absorbirte Wassermenge 80 % betrug. Das feuchte Silberpulver bei 100 % getrocknet enhielt nach 3 Stunden fortgesetztem Trockenen noch 15 %, nach 5 Stunden 10 %, nach 12 Stunden 7 % Wasser. Es scheint daher, dass das Silberpulver bei der Temperatur des kochenden Wassers die letzten Reste seines Wassergehaltes nicht vollständig abzugeben vermag. Erst bei 210 % im Paraffinbade nahm das Silberpulver bald sein ursprüngliches Gewicht wieder an.

Zur Brucin-Salpetersäure-Reaction.

Bekanntlich ist das von Reichardt veröffentlichte und von Böttger empfohlene Verhalten des Brucin's, mit Salpetersäure eine tiefrothe Färbung hervorzubringen, benutzt worden, um auf einfache Weise den Salpetersäuregehalt des Trinkwassers nachzuweisen.

Findet bei Zusatz von reiner concentrirter Schwefelsäure zu dem fraglichen, mit Brucinlösung versetzten, Wasser eine Röthung der Flüssigkeit statt, so ist das Vorhandensein eines Nitrates im Wasser mit Bestimmtheit angezeigt. — Da zum

Eintritt der Reaction stets und unter allen Umständen der Zusatz concentrirter Schwefelsäure nothwendig ist, so muss selbstverständlich auf die Natur und Reinheit der zum Versuche anzuwendenden SO^3 besonders Rücksicht genommen werden. Allerdings ist bei dem Verfahren zur Nachweisung salpetersaurer Verbindungen im Trinkwasser „chemisch reine" concentrirter SO^3 vorgeschrieben. Allein A. Vogel ist über den Begriff „chemisch reine concentrirte Schwefelsäure" nicht ganz klar. Zunächst sei erwähnt, dass Verfasser bis jetzt noch keine Sorte einer SO^3 unter der Hand gehabt hat, welche nicht für sich allein schon, ohne Gegenwart salpetersaurer Salze, wenigstens eine hellrosenrothe Färbung mit Brucin hervorgebracht hätte. Auch die deutsche rauchende SO^3 zeigte die Reaction ganz entschieden. Es mag übrigens dahin gestellt bleiben, ob die Sorten von Schwefelsäure, die zu diesen Versuchen angewandt wurden, nicht doch immer Spuren von NO^5 enthielten. Durch die gewöhnlichen bekannten Reactionen konnte ein Salpetersäuregehalt nicht nachgewiesen werden. Hierzu kommt noch, dass Merk der Schwefelsäure an und für sich die Eigenschaft „Brucin rosenroth zu färben" zuschreibt. Die rosenrothe Färbung tritt, wie die bisherigen Versuche über diesen Gegenstand zeigten, sowohl in dem Falle ein, wenn Brucin auf einem Uhrglase mit einem Glasstabe mit concentrirter SO^3 umgerührt wird, als auch bei Zusatz einer etwas grössern Menge von concentrirter So^3 zu einer wässrigen Brucinlösung. Setzt man einer halben Messerspitze auf einem Uhrglas durch concentrirte SO^3 hellroth gefärbten Brucins nur einige Tropfen einer verdünnten Salpeterlösung hinzu, so entsteht sogleich die tiefrothe characteristische Färbung des Brucins durch NO^5. Es wäre hiernach vielleicht geeignet, die Anordnung der Reaction dahin abzuändern, dass man dem durch concentrirte SO^3 auf einem Uhrglase gerötheten Brucin das auf NO^5 zu prüfende Trinkwasser in einigen Tropfen zusetzt. Verfasser erwähnt noch einer sehr characteristischen Farbenveränderung, welche das durch Salpetersäure gerötheten Brucin durch einen Zinnchlorürzusatz erfährt. Bringt man nemlich zu dem auf einem Uhrglase durch NO^5 gerötheten Brucin einige Zinnchlorürkrystalle, so entsteht sogleich eine intensiv violette Färbung. — Die Reaction ist allerdings, nach Angabe des Verfassers, etwas launenhaft. (*Neues Repertor. für Pharm. v. Buchner. Bd. XXIII. p. 263.*).

C. Sch.

Nachschrift v. E. Reichardt.

Die Mittheilung von Vogel kann nur darauf beruhen, dass derselbe meine Veröffentlichungen über diese Reaction nur auszugsweise gelesen hat, da ich sehr wohl das Verhalten der gewöhnlichen Schwefelsäure hierbei kritisire. Ich habe als salpetersäurefrei namentlich die käufliche sog. arsenfreie, englische Schwefelsäure gefunden, als salpetersäurehaltig und mehr oder weniger die Brucinreaction sofort erzeugend die als chemisch rein gekaufte Säure fast stets und stark die rauchende; habe aber gleichzeitig angegeben, dass durch einiges Kochen solcher Säure mit etwas Schwefel diese Stickstoffverbindung zerlegt und entfernt werden kann.

Meerschaumgewinnung in Anatolien.

Die ausgedehntesten Meerschaumlager Anatoliens (Kleinasien) befinden sich ungefähr 8 Stunden südöstlich von der Stadt Eskischehr, dem ehemaligen Dorylea, deren Bevölkerung sich vorzugsweise mit der Gewinnung und Verarbeitung dieses Minerals beschäftigt. Die Gewinnung geschieht unterirdisch mittels Schächten und Stollen in 8—10 Mtr. Tiefe. In einer Grube arbeiten 40—50 Bergleute, welche gesellschaftlich verbunden unter sich den Ertrag des gewonnenen Minerales theilen. Die Grösse der gewöhnlich sehr unregelmässigen Steine ist äusserst verschieden, sie wechselt vom Durchmesser einer Nuss bis eines Fusses und mehr. Die grössten sind am gesuchtesten und theuersten. Das frisch aus der Erde kommende Mineral von gelblich weisser Farbe (Cham, Tosch — roher Stein) ist bis zur Dicke eines Fingers mit einer rothen fetten Erde umgeben, und so weich, dass man es mit einem Messer schneiden kann. Die Behandlung, welcher der Meerschaum unterworfen werden muss, um zur Abfuhr geeignet zu sein, ist sehr langwierig und kostspielig. Man befreit zuerst die ausgegrabenen Stücke von der sie umgebenden Erde und trocknet sie sodann 5—6 Tage an der Sonne oder 8—10 Tage in geheiztenRäumen.

Hierauf wird der Stein zum zweiten Male gereinigt, und demselben sodann mit Wachs ein Glanz gegeben. Nach dieser Procedur werden die verschiedenen Gattungen, deren es 10 giebt, sortirt und mit Baumwolle sorgfältig verpackt.

Durch Reinigen und Trocknen verlieren die Steine $^2/_3$ ihres Gewichtes und Volums. (*B.- u. H.-Ztg. 33,194. Chem. Ctrbl. 1874, 688.*). *Kr.*

Constitution des Acenaphthen's.

Ueber die Constitution des Acenaphthens $C^{12}H^{10}$, welches auf mehrfache Weise durch Synthese gewonnen werden kann und in ziemlich bedeutender Menge in den zwischen Naphtalin und Anthracen übergehenden Destillationsproducten des Steinkohlentheers gefunden wird — machen die HH. Behr und van Dorp neue berichtigende Mittheilungen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 95°, der Erstarrungspunkt bei $93^1/_3$° C., der Siedepunkt (Scala im Dampf) bei $277^1/_2$°. Krystallform, aus alkohol. Lösung, lange, weisse Nadeln. Acenaphthen giebt mit Pikrinsäure eine in orangerothen Prismen krystallisirende Verbindung (Schmelzpunkt 161—162° C.), deren Formel: $C^{12}H^{10}$, C^6H^2 (NO^2OH^3).

Durch Oxydation mit Chromsäure erhält man eine Bicarbonsäure des Naphtalins, die Naphtalsäure $C^{12}H^8O^4$, eine krystallisirte, wohlcharakterisirte Verbindung, die bei 140°—150° C., ohne zu schmelzen ein Molec. Wasser verliert und in das Anhydrid $C^{12}H^6O^3$ übergeht. (Schmelzpunkt 266°.)

Das Kalium- und Ammoniumsalz aus alkohol. Lösung enthalten ein Molecul Alkohol, was die Verfasser in einer früheren Veröffentlichung, gestützt nur auf eine Wasserbestimmung aus dem Verlust, veranlasst hatte, dem Kaliumsalz die Formel: $C^{12}H^6O^4K^2 + 2^1/_2\,H^2O$ zu geben, während ihm thatsächlich zukommt die Formel: $C^{12}H^6O^4K^2 + C^2H^6O$.

Das auf gleiche Weise bereitete Natriumsalz ist frei von Wasser und Alkohol.

Das Naphtalimid $C^{12}H^7NO^2$ wurde durch Behandlung des Anhydrids mit conc. Ammoniakwasser erhalten, und gab dasselbe mit Silber, analog der Phtalsäure, eine weitere, complicirtere Verbindung. Durch Zerlegung des Silbersalzes mit Jodmethyl lässt sich ein schön krystallisirter Aether gewinnen: $C^{12}H^6O^4(CH^3)^2$. (Schmelzpunkt 102°—103°.)

Bei der Destillation des Kalksalzes mit überschüssigem Kalk wurde Naphtalin erhalten, wodurch die Säure als eine Bicarbonsäure (analog der Tere- und Isophtalsäure) sich charakterisirt:

$$\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^4\text{Ca} + \text{Ca}(\text{OH})^2 = \text{C}^{10}\text{H}^8 + 2\,\text{CaCO}^3,$$
analog: $$\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^4\text{Ca} + \text{Ca}(\text{OH})^2 = \text{C}^6\text{H}^6 + 2\,\text{CaCO}^3.$$

Dadurch ist die von Berthelot behauptete Analogie zwischen Acenaphten und Styrol (Vinylbenzol) unhaltbar geworden, denn letzteres liefert die nur einbasische Benzoësäure. Auch zeigt sich das Acenaphten, dem die Verfasser folgende Bildungsformel zuschreiben:

$$\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3 = \text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{matrix} \diagup \text{CH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{matrix} + \text{H}^2,$$

abweichend vom Styrol als ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Acenaphten, also als Aethylennaphtalin aufzufassen, giebt über erhitztes Bleioxyd geleitet, Acetylennaphtalin C^{12}H^8, wie zu erwarten war. (*Ann. Chem. u. Ph. 172. 263.*). *C. E.*

Darstellung von Phenylbutylen.

B. Aronheim stellte nach dem etwas modificirten Verfahren Fittigs aus Jodallyl, Benzylchlorid und Natrium das Phenylbutylen dar:

$$\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl} + \text{Na}^2 + \text{C}^3\text{H}^5\text{J} = \text{C}^7\text{H}^7.\,\text{C}^3\text{H}^5 + \text{NaCl} + \text{NaJ}.$$

Neben dem Phenylbutylen bilden sich je nach dem Gange der Operation mehr oder weniger Diallyl und Dibenzyl, entsprechend den nebenher verlaufenden Reactionen: $2(\text{C}^3\text{H}^5\text{J}) + 2\,\text{Na} = 2\,\text{NaJ} + \text{C}^6\text{H}^{10}$ etc. An das Phenylbutylen, einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, lagern sich durch directe Addition noch leicht 2 Bromatome an.

Dieses Dibromid nun giebt mit Aetzkalk erhitzt Naphtalin C^{10}H^8, also einen um 4 H ärmeren Kohlenwasserstoff. Diese neue, glatte Synthese des Naphtalins ist um so interessanter, als das Phenylbutylen selbst auf synthet. Wege dargestellt war. Aronheim denkt sich den Vorgang als in zwei Reactionen zerfallend:

$\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Br}^2 - 2\,\text{HBr} = \text{C}^{10}\text{H}^{10}$ (Phenylcrotonylen.)
$\text{C}^{10}\text{H}^{10} - \text{H}^2 = \text{C}^{10}\text{H}^8$.

Die Entstehung des Naphtalins giebt dem Verf. Gelegenheit zu genaueren Erörterungen über die Structur des Butylens, auf welche einzugehen zu weit führen dürfte. (*Ibid. 219.*). *C. E.*

Ueber die Podocarpsäure

veröffentlicht A. C. Oudemanns jun. eine grössere Arbeit, der ich folgende Notizen entlehne. Auf den Gebirgen Java's wächst in einer Höhe von 4000′ und darüber in Menge Podocarpus cupressina oder imbricata Blume. Dieser Baum liefert ein bitteres, krystallisirendes Harz, von dem Dr. de Vrij dem Verfasser eine grössere Quantität zur Verfügung stellte. Die Masse wurde mit Alkohol ausgezogen, mit H^2O gefällt und zur völligen Reinigung mit cryst. Na^2CO^3 gekocht. Beim Concentriren scheidet sich die Natronverbindung in nadelförmigen Krystallen ab, aus denen durch HCl völlig reine Podocarpsäure gefällt wird. Dieselbe krystallisirt aus alkoholischer Lösung im rhombischen System und entspricht der Formel $C^{17}H^{22}O^3$.

Sie ist leicht löslich in Kali- oder Natronlauge, beim Abdampfen erhält man einen dicken Syrup, der im Exsiccator krystallisirt; das Natronsalz entspricht der Formel $C^{17}H^{21}NaO^3 + 7\,H^2O$, lange, glänzende, an der Luft verwitternde Nadeln.

Die Podocarpsäure lässt sich leicht nitriren, wenn man sie mit verdünnter HNO^3 erwärmt. Je nach der Temperatur und der Stärke der Säure bildet sich Mono- oder Dinitropodocarpsäure. Die erstere ($C^{17}H^{21}(NO^3)O^3$) krystallisirt aus einer heissen, alkoholischen Lösung in kleinen glänzenden Nadeln. —

Erwärmt man trockne Podocarpsäure mit einer zu ihrer Lösung hinreichenden Menge englischer H^2SO^4, so erhält man Monosulfopodocarpsäure. Man sättigt mit Baryt, bringt zur Krystallisation und scheidet aus der Lösung des Baryumsalzes durch die genau hinreichende Menge H^2SO^4 die reine Monosulfopodocarpsäure $C^{17}H^{21}(SO^3H)O^3 + 8H^2O$; nach dem Trocknen im Exsiccator eine weiche, wachsartige aber vollständige trockne, dieser Formel entsprechende Masse. —

Kocht man die alkoholische Lösung der Nitroderivate mit Zinn und conc. HCl, so erhält man die entsprechenden Amidoderivate als Chlorhydrate, die man nach Ausfällung des Zinns durch H^2S aus der filtrirten Flüssigkeit zur Krystallisation bringt. —

Acetylpodocarpsäure $C^{17}H^{21}(C^2H^3O)O^3$ erhielt der Verfasser durch Einwirkung von Acetylchlorid in der Siedhitze auf Podocarpsäure; dieselbe krystallisirt in sehr kleinen

weissen Krystallnadeln, welche einen unangenehmen, an den des Essigsäureanhydrids erinnernden Geruch besitzen. (*Journ. f. pract. Chem. 9,385.*). *C. J.*

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Jodallyl entstehende, zweibasische Säure.

Vor circa 2 Jahren entdeckten Prof. Claus und Dr. Kölver, dass bei Einwirkung von KCy auf einige Halogenverbindungen mit sogenannter doppelter Kohlenstoffbindung neben der Substitution ihrer Halogenatome noch eine Addition von Blausäure stattfand, die nur dadurch ihre Erklärung finden kann, dass sich die doppelte Bindung der C-Atome löst, und an die eine der freigewordenen Affinitäten sich das H-Atom, an die andere die CN-Gruppe der HCN anlagert. Sie erhielten nemlich durch Behandlung von Dichlorglycid mit KCy und nachher mit KHO die Tricarballylsäure ($C^6H^8O^6$), deren Bildung nur dadurch erklärt werden kann, dass sich an das zunächst entstandene Dicyanglycerid noch 1 Molecül HCN anlagert. Dr. Hörmann suchte nun festzustellen, ob solche HCN-Additionen für alle Körper, deren Körper eine dem Dichlorglycid analoge Construction besitzen, gesetzmässig seien.

Es wurde C^3H^5J mit KCN und dann mit KOH behandelt. Das Jodallyl wurde dargestellt durch Destillation eines Gemenges von Phosphor, Jod, Glycerin und Wasser. Der Vorgang hierbei ist jedenfalls derartig, dass sich durch Einwirkung des HJ, entstehend aus dem Contact von P, J und H^2O, auf das Glycerin zunächst das trijodirte Glycerin bildet.

$$C^3H^8O^3 + 3HJ = C^3H^5J^3 + 3H^2O.$$

Bei höherer Temperatur zersetzt sich dieser Körper in Jodallyl und Jod.

$$\begin{array}{l} C\overset{H^2}{\underset{J}{}} \\ C\overset{H}{\underset{J}{}} \\ C\overset{H^2}{\underset{J}{}} \end{array} = \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ C\overset{H^2}{\underset{J}{}} \end{array} + 2J.$$

Es ist hier also die gewünschte doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden.

1 Molecül Jodallyl wurde mit 2 Mol. KCy und dem 3fachen Volumen Weingeist in zugeschmolzenen Röhren und zuletzt im Kolben mit aufgerichtetem Liebig'schen Kühler

erhitzt. Eine völlige Ueberführung in das entsprechende Dicyanid wurde nicht erzielt, es blieb immer ein Theil als Monocyanid in der Flüssigkeit, so dass bei der nachherigen Ueberführung der Cyangruppen in die Carboxylgruppen durch alkoholische KOH-Lösung neben der zweibasischen auch eine einbasische Säure erhalten wurde, die Crotonsäure

$$C^3H^5CN + KOH + H^2O = C^4H^5OOK + H^3N.$$

Die Säuren wurden durch Behandlung mit H^2SO^4 in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abziehen des Aethers unter Zusatz von H^2O der Destillation unterworfen, wobei die Crotonsäure grösstentheils mit den Wasserdämpfen übergeht, während die zweibasische Säure zurückbleibt. Nachdem letztere durch Umkrystallisation und andere Manipulationen gereinigt war, gab sie bei der Elementaranalyse die Zusammensetzung der Brenzweinsäure $C^5H^8O^4$.

C	45,455 %.	45,553 %.
H	6,060 „	6,160 „
O	48,485 „	

Die Säure krystallisirt, besonders aus Aether, in schönen, farblosen, prismatischen Krystallen. Durch die Darstellung der verschiedensten Salze dieser Brenzweinsäure, so wie durch Bestimmung ihres Schmelz- und Erstarrungspunktes etc. etc. stellte der Verfasser fest, dass die durch Einwirkung von C^3H^5J und KCy und spätere Behandlung mit KOH entstehende zweibasische Säure völlig identisch ist mit der normalen, durch trockne Destillation aus der Weinsäure erhaltenen Brenzweinsäure.

Die Reaction geht demnach folgendermassen vor sich:

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ C_J^{H^2} \end{array} + KCN + HCN = \begin{array}{l} C_{H^2}^{CN} \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C_{CN}^{H^2} \end{array} + KJ;$$

$$C_{H^2}^{CN} + 2\,KOH + 2\,H^2O = C_{H^2}^{COOK} + 2\,H^3N.$$

$$C_{CN}^{H^2} \qquad\qquad C_{COOK}^{H^2}$$

(*Dr. Joh. Hörmann, Inaug. Dissert. Freiburg i. B. 1874.*).

C. J.

Nitrirte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

V. Meyer hat durch Einwirkung von Jod-Aethyl, Methyl und Propyl, auf Silbernitrit die entsprechenden nitrirten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe dargestellt. Diese Verbindungen sind von doppeltem Interesse, einestheils, weil man bisher in der Unmöglichkeit, oder vielmehr Schwierigkeit, die Gruppe NO^2 in die Fettkörper einzuführen, einen durchgehenden Unterschied der letzteren von den aromatischen Körpern zu finden meinte, anderntheils, weil die Isomerien um eine neue, sehr characteristische Reihe vermehrt werden, insofern die entsprechenden Salpetrigsäureäther die gleiche empirische und atomistische Zusammensetzung haben wie die neuentdeckten Nitroäthan u. s. w.

Indem wir zur genauern Instruction auf die wichtige und sehr umfangreiche Originalarbeit verweisen, lassen wir hier nur eine tabellarische Uebersicht der Nitrokohlenwasserstoffe und der corresp. Salpetrigsäureäther folgen, nach den Angaben V. Meyers:

1) Nitromethan $CH^3—NO^2$ Siedepunkt 101° sp. Gew. Dampfd.	Methylnitrit $CH^3—O—NO$ 12°.
2) Nitroäthan $C^2H^5—NO^2$ Siedepunkt 111—113° sp. Gew. 1,05826,13° C. Dampfd. 36,9.	Aethylnitrit $C^2H^5—O—NO$ 16°.
3) Norm. Nitropropan $CH^3—CH^2CH^2NO^2$ Siedepunkt 125—127° sp. Gew.	Propylnitrit $C^3H^7—O—NO$ 45°?
4) Pseudo-Nitropropan $CH^3—CHNO^2—CH^3$ Siedepunkt 115—118° sp. Gew.	——
5) Nitropentan $C^5H^{11}—NO^2$ Siedepunkt 150—160° sp. Gew.	Amylnitrit 95°.

Mit dem Nitromethan ist das von Kolbe vor dem dargestellte Nitrocarbol — aus Kaliumnitrit und Kaliummonochloracetat — identisch:

$$\left.\begin{matrix}CH^2Cl\\CO\,.\,OK\end{matrix}\right\} + NO^2K + H^2O = CH^3NO^2 + KHCO^3 + KCl.$$

In dieser Reaction scheint überhaupt eine allgemeine Methode der Nitrirung der „fetten" Kohlenwasserstoffe angedeutet zu sein. Das Nitropentan V. Meyers war ein schwer zu trennendes Gemenge isomerer Producte.

Bemerkenswerth ist die Zunahme des spec. Gewichtes der betr. Nitroverbindungen im umgekehrten Verhältniss der Moleculargrösse. (*Ann. Chem. u. Ph. 171, p. 1.*). *C. E.*

Löslichkeit des Ozons in Wasser.

Der vor kurzem zwischen namhaften Chemikern (Carius und Rammelsberg) entbrannte Streit über die Löslichkeit des ozonisirten Sauerstoffs in Wasser scheint definitiv gelöst in einer sehr umfangreichen und mit allen Cautelen geleiteten Untersuchung von E. Schöne. Die gewonnenen Resultate sind kurz zusammen gefasst etwa folgende: 1) Ozon wird von Wasser in ziemlich bedeutendem Masse absorbirt und zwar auch von Wasser bei Zimmertemperatur. 2) Dasselbe wird bei längerem Durchleiten durch Wasser theilweis zerstört, indem dabei mehr verschwindet als absorbirt wird. Bei längerem Stehen über Wasser wird endlich alles Ozon zerstört, es wird kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet. 3) Die Umwandlung von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff, in Berührung mit Wasser und bei gewöhnl. Temperatur ist von einer Volumvermehrung begleitet, was mit früheren Beobachtungen übereinstimmt.

Grosses Gewicht ist darauf zu legen, dass sowohl der zu ozonisirende Sauerstoff, als auch das Wasser von Stickstoff, letzteres auch von organ. Substanzen frei seien. (*Ibid. p. 87.*). *C. E.*

Filtrirvorrichtung.

A. Horvath aus Kieff giebt eine sehr practische Apparatur für das Heissfiltriren an. Man biegt ein etwa 1 Cm. dickes Bleirohr zu einer dem Trichter entsprechenden Spirale, in deren obere Mündung der Dampf irgend einer Flüssigkeit ein- und aus deren unterer Mündung derselbe zu Tropfen condensirt wieder austritt, während das im eingesenkten Trichter befindliche Filtrat entsprechend leichter abläuft. Wir können wohl von einer genaueren Beschreibung absehen und wollen nur erwähnen, dass die Horvath'sche Vorrichtung nach unseren eigenen Erfahrungen die bislang üblichen Apparate von Plantamour in jeder Beziehung übertrifft. (*Ibid. 135.*). *C. E.*

Methylamine bei der Fabrication des Holzgeistes.

Auf das Vorkommen des Methylamins im Methylalkohol wurde bereits früher von C. Vincent hingewiesen. Sättigt man rohen Holzessig durch Kalkhydrat und unterwirft der fractionirten Destillation, so erhält man einen rohen Holzgeist, dessen zuerst überdestillirter Theil beträchtlich viel Ammoniak und Spuren von Methylamin enthält. Rectificirt man diesen rohen alkalischen Methylalkohol in einem geeigneten Apparate, so resultirt ein Product, dessen erste Antheile reichlicher Methylamin und sehr wenig Ammoniak enthalten, endlich, nach wiederholter Rectification, finden sich in den Destillationsproducten nur Spuren von Ammoniak neben Methylamin, Di- und Trimethylamin.

Verf. verarbeitete die nach der 4. Destillation zuerst übergegangenen 15 Liter aus ca. 1000 Liter Holzgeist. Dieselben wurden durch Schwefelsäure gesättigt, behufs vollständiger Verjagung des Methylalkohols zur Syrupsconsistenz eingedampft, wobei ausgeschiedene pechartige Körper entfernt wurden.

Aus der so erhaltenen braunen syrupartigen Masse entwickelt man die verschiedenen Ammoniake, indem man dieselbe in einem sehr dünnen Strahle in eine, in einer tubulirten Retorte befindliche, auf 80° erhitzte Potaschen-Lauge (36° Baum.) einfliessen lässt. Dann leitet man die Gase durch einen in kaltem Wasser liegenden Kolben, aus diesem durch einen Trockenapparat mit Stücken Aetzkali gefüllt, dann durch mehrere in schmelzendem Eise liegende Kolben und fängt den Rest derselben endlich in 2 Wasser enthaltenden Wulf'schen Flaschen auf.

Man erhält so in diesen, auf 0° abgekühlten Kolben eine beträchtliche Menge einer farblosen, sehr beweglichen, stark alkalischen, brennbaren, widrig fischartig riechenden sehr flüchtigen Flüssigkeit, bestehend aus Di- und Trimethylamin. In den Wulf'schen Flaschen findet sich Methylamin und eine Spur Ammoniak.

Hieraus geht hervor, dass die Methylamine sich nicht direct bei der Verkohlung des Holzes bilden, sondern dass das Anfangs gebildete, die flüchtigsten Producte begleitende Ammoniak, durch Contact die Entstehung der Methylamine mit der Zeit veranlasst.

Bringt man reinen Methylalkohol mit reinem Ammoniak zusammen, so entsteht kein Methylamin, wie der Versuch lehrte.

Der rohe Holzgeist enthält Aceton, Verf. nimmt an, dass durch Einwirkung von Aceton auf Ammoniak einerseits die Methylamine, andererseits Aldehyd entstehen; nach folgenden Gleichungen:

$C^6H^6O^2 + NH^3 = C^4H^4O^2 + NH^2(C^2H^3)$.
$C^6H^6O^2 + NH^2(C^2H^3) = C^4H^4O^2 + NH(C^2H^3)^2$.
$C^6H^6O^2 + NH(C^2H^3)^2 = C^4H^4O^2 + N(C^2H^3)^3$.

Die angestellten Versuche haben diese Voraussetzung bestätigt. (*Annales de Chimie et de Physique. Ser. 15. April 1874.*). Dr. *H.*

Lösliche Stärke.

Musculus sagt, die Granulose von Nägeli, der von Wasser aufgenommen und durch Jod gebläute Theil der Stärke, ist keine lösliche Stärke. Beim Abdampfen bleibt sie in völlig unlöslichem Zustand zurück. Das lösliche Stärkemehl von Béchamp, durch Behandlung der Stärke mit Schwefelsäure gewonnen, ist dagegen ein Gemisch von verschiedenen Stoffen.

Dextrine globulisée nennt Verf. seine lösliche Stärke. Er löste Stärke in kochendem säurehaltigen Wasser auf, sättigte, filtrirte und dampfte die Lösung bis zur Syrupconsistenz ab. Es scheiden sich viele, in kaltem Wasser unlösliche, aber bei 50° lösliche Körnchen aus, welche von anhängendem Dextrin, Glucose und Granulose durch Abwaschen mit Wasser und dann mit Alkohol, leicht befreit werden. Die Eigenschaften dieser vom Verf. gewonnenen löslichen Stärke, sind folgende:

Es sind, getrocknet, weisse der Stärke ähnliche aber anders gebildete Körnchen, welche frisch gewaschen in kaltem Wasser unlöslich sind und Kupfersalze nicht reduciren. Mit Wasser einige Zeit in Berührung, erfolgt eine merkbare Lösung unter Zuckerbildung. Das Rotationsvermögen ist fast 4 mal so stark, als das der entwässerten Glucose. Bei 50° werden sie in Wasser gelöst, ohne sich nach dem Erkalten auszuscheiden. Wird die Lösung abgedampft, so bleibt ein in kaltem Wasser unlöslicher Rückstand zurück, der jedoch von bis zum Kochen erhitztem Wasser wieder gelöst wird. Alkohol, ebenso Frost fällt diese lösliche Stärke aus ihren Lösungen und führen sie in den unlöslichen Zustand zurück. Aus käuflichem Dextrin schied Verf. die lösliche Stärke mit denselben Eigenschaften ab. Mit Jod giebt dieselbe alle Farben, welche die natürliche Stärke und selbst das Dextrin

nach Anordnung ihrer Molecüle hervorbringt. So nimmt die verdünnte Lösung eine rein rothe, die concentrirte eine violette Farbe an. Wasser aufsaugende Salze bezwecken dieselbe Färbung, wie Concentration der Lösung.

Diastase zersetzt die lösliche Stärke rasch und leichter, als die gewöhnliche Stärke. Die Jodreaction und die Grenze der Zuckerbildung ist bei beiden dieselbe. (*Répert. de Pharmacie. tome II. Juin 1874. p. 323.*). *Bl.*

Cinchonsäure.

Behandelt man nach H. Weidel Cinchonin mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, so erhält man zunächst Cinchoninsäure, und durch weitergehende Einwirkung auf diese Cinchomeron- und Chinolsäure

$$\underset{\text{Cinchonin}}{C^{20}H^{24}N^2O} + 8O = \underset{\text{Cinchoninsäure}}{C^{20}H^{14}N^2O^4} + 5H^2O$$

$$C^{20}H^{14}N^2O^4 + NHO^2 + 5NHO^3 = \underset{\text{Cinchomeron-Chinolsäure}}{C^{11}H^8N^2O^6 + C^9H^6N^2O^4} + 3H^2O + 4NO^2$$

ferner giebt die $C^{11}H^8N^2O^6$ mit weiteren $2O$, $C^{11}H^8N^2O^8$, die Oxycinchomeronsäure.

Man erhielt von diesen vier Säuren je nach Leitung der Operation verschiedene Mengen, dieselben sind, und auch in ihren Salzen, wohl characterisirte Verbindungen, von unterscheidenden Reactionen und grosser Krystallisationsfähigkeit.

Der Oxycinchomeronsäure kann ihr Stickstoff durch nascirenden Wasserstoff vollkommen entzogen werden; man erhält eine schwer krystallisirende, starke Säure, die Cinchonsäure. Auch die Salze derselben sind amorph. Ihre Bildung wird veranschaulicht durch:

$$C^{11}H^8N^2O^6 + 6H + 3H^2O = C^{11}H^{14}O^9 + 2NH^3.$$

Die Cinchonsäure zerfällt bei der trockenen Destillation in Wasser, Kohlensäure und Pyrocinchonsäure $C^{10}H^{10}O^5$, die gut krystallisirt. Mit Chromsäure giebt sie Kohlensäure und Essigsäure, mit schmelzendem Aetzkali Oxalsäure und niedere Fettsäuren. Durch Behandlung mit Natriumamalgam erhält man eine Hydropyrocinchonsäure $C^{10}H^{16}O^7$.

Verf. stellt zum Schluss einige Betrachtungen an über die aus den Resultaten seiner Arbeit etwa abzuleitende Constitution des Cinchonins, von deren Wiedergabe wir vorläufig absehen. (*Ann. Chem. u. Pharm. 173, 76.*). *C. E.*

Glycerinderivate.

Diallyl-Dichlorhydrin $C^6H^{10}(OH)^2Cl^2$. Wie L. Henry bereits früher zeigte, vereinigen sich die Allylverbindungen im allgemeinen leicht mit unterchloriger Säure HClO, mit derselben Glycerinderivate bildend. Unter diesen Umständen muss das Diallyl (C^6H^{10}) zwei Molecüle HClO binden, was auch durch den Versuch bestätigt wurde. Beim Schütteln von Diallyl mit einer nicht sehr concentrirten Lösung von unterchloriger Säure entsteht obiges $C^6H^{10}(OH)^2Cl^2$, eine farblose oder schwachgelbliche dicke Flüssigkeit. (*Journ. f. pract. Chem. 9, 476. 1874.*). *C. J.*

Schwefelcyankohlensäure und ihre Derivate.

L. Henry erhielt durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf in Alkohol gelösten Schwefelcyankalium das schwefelcyankohlensaure Aethyl:

$$KCNS + CO\begin{matrix}OC^2H^5\\Cl\end{matrix} = CO\begin{matrix}OC^2H^5\\CNS\end{matrix} + KCl.$$

Die Reaction verläuft energisch; man filtrirt von KCl ab, destillirt den grössten Theil des Alkohols ab und fügt zum Rückstand H^2O. Der Aether scheidet sich als schweres, gelbliches Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Der Aether ist unlöslich in H^2O, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Die alkoholische Lösung des schwefelcyankohlensauren Aethyläthers giebt mit alkoholischem KOH einen Niederschlag von schwefelcyankohlensaurem Kalium

$$CO\begin{matrix}OC^2H^5\\CNS\end{matrix} + KOH = CO\begin{matrix}OK\\CNS\end{matrix} + C^2H^5OH.$$

Dasselbe ist wenig löslich in Alkohol; aus der siedenden Lösung scheidet es sich beim Erkalten als feiner, krystallinischer Staub ab.

Die Salze der Schwefelcyankohlensäure mit anderen Metallen, als den Alkalien, sind in H^2O unlöslich. Behandelt man die wässrige Lösung des schwefelcyankohlensauren Kalium mit HCl, so wird sie milchig durch Bildung einer Masse kleiner Oeltröpfchen, welche sich nach einiger Zeit vereinigen und erstarren. Die entstandene Schwefelcyankohlensäure

$C_6O\begin{matrix}OH\\CNS\end{matrix}$ krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in heissem Wasser ziemlich löslich und schmilzt bei 43°. (*Journ. pract. Chem. 9, 464.*).

C. J.

Pentachlorbenzole.

Der Kekulé'sche Benzolring, mit den 6 gleichwerthigen Wasserstoffen oder Stellen, wie man nach einmaliger Annahme der bildlichen Vorstellung am besten sagen dürfte — würde etwas brüchig geworden sein, wenn die Angaben von Otto und Ostorp einerseits und andrerseits von Jungfleisch, über die Existenz zweier Pentachlorbenzole sich bestätigt hätten. So aber weist zu allem Glück Ladenburg, in einer sehr genauen Arbeit, unternommen zur Erkenntniss der Constitution des Benzol's überhaupt — nach, dass ein nach jenen bei 148°C. schmelzendes C_6HCl_5 nicht existirt. Es entstehen durch weitere Einwirkung von Chlor auf Monochlorbenzol im wesentlichen:

$C_6H_2Cl_4$ Tetrachlorbenzol, Siedepunkt 245—248°, Schmelzpunkt 27—28°.

C_6HCl_5 Pentachlorbenzol, Siedepunkt 275—277°, Schmelzpunkt 85—86°.

C_6Cl_6 Hexachlorbenzol, Siedepkt. 275—277°, Schmelzp. 225°.

Die von Ladenburg gegebenen Daten sind um so überzeugender, als er an einem von Otto dargestellten Präparat nachweisen konnte, dass derselbe ein Gemenge vor sich gehabt hatte — und als Herr Jungfleisch — trotz seines Namens übrigens ein Vollblutfranzose — dem Versprechen, etwas von seinem hochschmelzenden Pentachlorbenzol an den Verf. zu überlassen, nach geraumer Zeit nicht nachgekommen ist. Während so Ladenburg die Möglichkeit von nur 6 Monosubstitutionen am Benzol erfolgreich nachweist, ist es ihm aber durchaus nicht um die Rettung der Gruppirung nach Kekulé zu thun, sondern er zeigt sich im weiteren Verlauf seiner Entwicklung als ein wohl zu beachtender Gegner, respective Umbauer des in der Ringconstruction vorhandenen Materials.

Im zweiten Theile der Abhandlung wird die Möglichkeit von nur drei Bisubstitutionsderivaten dargelegt, nicht ohne Hinweis auf den Umstand, dass selten alle drei und nie mehr als drei bekannt sind. Im dritten werden Ortsbestimmungen

in aromatischen Verbindungen discutirt, mit besonderem Bezug auf Mesitylen, Naphtalin, Paraoxybenzoësäure u. a.

Im vierten Abschnitt wird dann untersucht, in wieweit die bekannten Benzolformeln genügen, die Thatsachen, respective unsern Ansichten über diese, auszudrücken. Ladenburg hat es in praxi natürlich nur mit der einen von Kekulé, und nach ihm von den meisten Chemikern angenommenen Ringformel zu thun, der er Schuld giebt, mehr als ein Monoderivat z. B. zuzulassen. Er stellt dagegen die sogenannte prismatische Anordnung auf, in der je ein C mit je einer Affinität an drei andere gebunden ist, während bekanntlich nach Kekulé ein C mit abwechselnd je einer und je zwei Affinitäten an je nachbarliche C gebunden ist. Graphisch dargestellt resultirt für die erste Ansicht Figur I, während die zweite durch das bekannte Sechseck sich präsentirt. Fig. II.

Indem Ladenburg statuirt, dass isomere Substitutionen am gleichen Ort (Fig. II. u. III) nach Umstellung der je einfachen und je doppelten Bindungen zu denken seien, führt er zu Gunsten der prismatischen Formel auf die in Folge der dreifach vertheilten Bindung gegebene absolute Gleichheit der 6 Orte unter sich.

Man wird diesen Betrachtungen, wenn sie auch vielleicht dem thatsächlich Gegebenen etwas vorauseilen, immer hohes Interesse zuwenden müssen, da es dem erstaunlichen Anwachsen von rein empirischen Kenntnissen gegenüber natürlich und fast Bedürfniss erscheint, dass auch die Ansichten von Anordnung und gegenwärtiger Beziehung andere werden. (*Ann. Chem. u. Ph. 172, 331.*). *C. E.*

Benzolvorlauf.

K. Helbing untersuchte einen Benzolvorlauf aus der Fabrik der HH. J. W. Weiler und Co. in Cöln, vom spec. Gew. 0,899 bei 17,5° C. Metaceton, auf dessen Auffindung es zunächst abgesehen war, konnte nicht gefunden werden, noch auch ein anderer sauerstoffhaltiger Körper. Hingegen

fanden sich noch darin 51 % Benzol, und 16,28 Schwefelkohlenstoff. Die Gegenwart des letzteren erschwerte eine nähere Untersuchung der sehr detaillirten Fractionen ungemein. Durch Bromirung der zwischen 18—40° C. siedenden Antheile wurden ein flüssiges und ein festes Bromür gewonnen, das erstere wurde als Amylenbromür festgestellt, das zweite war wahrscheinlich Crotonylentetrabromür.

Aus den bromirten Fractionen (50° — 70°) wurde Hexylenbromür gewonnen. Im Ganzen ist durch diese und frühere Arbeiten bestätigt, dass in den flüssigen und gasförmigen Destillationsproducten der Steinkohlen neben dem Benzol und seinen Homologen auch Glieder der Aethylen- und Acetylenreihe vokommen. (*Ann. Chem. u. Ph. 172, 281.*). *C. E.*

Oxycinin.

Cinchonin und Cinchonidin unterscheiden sich von Chinin und Chinidin bekanntlich nur durch einen Mindergehalt eines Sauerstoffatomes, und sind ferner je paarweis isomer. Es könnte daher im Voraus eine Ueberführung aus dem einen in das andere Paar leicht möglich erscheinen.

H. Strecker erhielt nun zwar aus einem Bromsubstitutionsproduct des Cinchonins durch Kochen mit Kalilauge ein dem Chinin und Chinidin isomeres Product, das Oxycinchonin. Im übrigen aber war dieser Körper von jenen Basen durchaus verschieden.

Joh. Skalweit hat einen ähnlichen Versuch mit reinem Cinchonidin angestellt: Er bromirte dasselbe unter Schwefelkohlenstoff, löste das Product in Alkohol, und erhielt schliesslich ein Salz von der Formel: $C^{20}H^{22}Br^2N^2O + 2HBr$. Durch andauerndes Behandeln mit alkohol. Kalilauge gewann er eine schön krystallisirte Oxybase von der Formel: $C^{20}H^{24}N^2O^3$, welche mit dem von Schützenberger aus schwefelsaurem Chinin und salpetrigsaurem Kali dargestellten Oxychinin gleiche Zusammensetzung hat, ohne aber wahrscheinlich damit identisch zu sein.

Dargestellt und untersucht wurden das neutrale und saure schwefelsaure, sowie das Platinchloriddoppelsalz. (*Ann. Chem. Ph. 172, 102.*). *C. E.*

Oliben.

Kurbatow unterwirft Weihrauch des Handels der Destillation mit Wasser und gewinnt dabei 7 % eines Oels, welches zum grösseren Theil aus einer, von ihm Oliben genannten, sauerstofffreien Verbindung besteht ($C^{10}H^{16}$, Siedept. 156 — 158°, spec. Gew. = 0,863) und worin daneben ein über 175° siedender, sauerstoffhaltiger Körper vorhanden ist. Rückständig bleiben 72 % eines Harzes und etwas Gummi. Oliben absorbirt reichlich trockne Salzsäure, und bildet damit eine krystallin. Verbindung: $C^{10}H^{16}$, HCl Schmelzpt. 127°. Derselbe isolirte durch fractionirte Destillation aus dem Kalmusöl 2 unter sich, und mit dem vorigen isomere Terpene, einer siedend bei 158 — 159°, verbindet sich ebenfalls mit HCl, ein anderer bei 255 — 258° siedend, verbindet sich nicht mit HCl. (*Ann. Chem. Pharm. 173, 1.*). *C. E.*

Vorlauf bei der Spiritusfabrication.

Kekulé theilt Erfahrungen mit über den sogenannten Vorlauf der Spiritusfabrication. Nach ihm besteht er wesentlich aus Aldehyd, welches bei — 8° weisse Krystallnadeln absetzt. Es bilde sich Aldehyd schon bei der Gährung, während Kramer und Pinner annehmen, dass es sich durch die Oxydation auf den Kohlenfiltern erzeuge. (*Jahresbericht d. Chemie 1871. Seite 504.*). *P.*

Regianin.

T. L. Phipson hat das Regianin durch Ausziehen der frischen grünen Schaalen der Juglans regia mittelst Benzol erhalten. Es krystallisirt in gestreckten Octaëdern oder federähnlichen Prismengruppen. Mit Alkalien und Ammoniak giebt es schöne purpurrothe Verbindungen, durch Fällen mit Salzsäure und Waschen mit siedendem Wasser entsteht ein schwarzes dichtes amorphes Pulver, die Regiansäure. (*Jahresbericht d. Chemie 1871. Seite 814.*). *P.*

C. Bücherschau.

Die Prüfung der Arzneimittel mit Rücksicht auf die wichtigsten europäischen Pharmakopöen nebst Anleitung zur Revision der öffentlichen und der Haus-Apotheken, Dispensir- und Mineralwasser-Anstalten, Drogen- und Materialwaaren-Handlungen. Zum Gebrauch für Medicinalbeamte, Aerzte, Apotheker und Drogisten. Von B. Hirsch, Apotheker zu Grünberg (Schlesien). Zweite vollständig neu bearbeitete Auflage. I. Hälfte. Bogen 1—40. Berlin 1874. Verlag der Königl. Geheimen Ober-Hofbuchdruckerei (R. v. Decker).

In der Einleitung werden diejenigen Pharmakopöen, welche im vorliegenden Werke berücksichtigt sind, namhaft gemacht; von den in Europa jetzt gültigen sind nicht in Betracht gezogen die belgische, finnische, griechische, portugiesische, rumänische, russische, spanische und ungarische. An erste Stelle sind die Anforderungen der Pharm. Germanica gestellt Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Celsius'sche Skala; den Berechnungen sind diejenigen Aequivalentzahlen zu Grunde gelegt, welche sich aus den Atomgewichtstabellen der Pharm. Germanica ergeben. Die Formeln sind nach der Binärtheorie geschrieben.

Wir haben zwei Abschnitte zu unterscheiden.

Der Abschnitt A „die zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel erforderlichen Hülfsmittel und deren Anwendung" handelt zunächst von den Geräthschaften und Instrumenten, dann von den Reagentien für Untersuchungen auf nassem Wege, darauf von denen auf trocknem Wege; hieran werden Bemerkungen über Anwendung und Aufbewahrung der Reagentien geknüpft. Zuletzt folgen die Reagentien für maassanalytische Untersuchungen.

Der Abschnitt B „specielle Erkennung und Prüfung der Arzneimittel" führt uns nach einigen allgemeinen Bemerkungen die einzelnen Arzneimittel alphabetisch geordnet vor.

Was den Abschnitt A anlangt, welcher bis Seite 229 reicht, so erfreut sich die Abtheilung, welche von den Reagentien handelt, einer so ausführlichen Bearbeitung, dass sie in vieler Beziehung ein Lehrbuch der analytischen Chemie ersetzt. Die Darstellung beschränkt sich nicht auf genaue Prüfung der Reagentien, sondern bespricht auch deren Anwendung in vielen Fällen sehr eingehend; Ungeübteren wird diese Art und Weise sehr willkommen sein, während Geübtere vielleicht eine kürzere Fassung vorziehen werden. Bei Aqua hydrosulfurata wird angegeben, welche Körper in saurer, neutraler und alkalischer Lösung durch dieses Reagens gefällt werden; beim Benzol wird das Verhalten der Alkaloide gegen Petroleumäther, Steinkohlenbenzin und Chloroform aufgeführt, beim Chlorcalcium das Verhalten gegen organische Säuren; beim Argentum nitricum sind viele der unlöslichen oder schwerlöslichen Silberverbindungen characterisirt; beim Liquor ammon. caust. ist das Verhalten gegen Metalloxyde aufgeführt. — Ausnahmsweise finden sich bei Aqua hydrosulfurata und Liquor ammonii sulfurati Angaben über Bereitung der Präparate.

Die sich häufig wiederholenden Prüfungen auf Salzsäure und Schwefelsäure hätten wohl zweckmässig, nachdem einmal das Verhalten ausführlicher geschildert, in der Weise abgekürzt werden können, wie es bei

Kali nitricum geschehen ist. Das Verhalten des Zinnchlorürs zu Quecksilberchloridlösung findet sich S. 183 und auch S. 184 angegeben.

Wie hervorgehoben, sind die Prüfungsmethoden und die zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln genau beschrieben, so dass man sich überall Raths erholen kann und es unnöthig erscheinen möchte, noch einzelne Artikel wie Acidum hydrochloricum, Kalium jodatum, Magnesia sulfurica ammoniata besonders zu erwähnen. Bei Ammonium molybdaenicum wird auf den Phosphorsäuregehalt und dessen Erkennung aufmerksam gemacht, ohne dass es empfohlen wird, eine nach Fresenius Vorschlage bereitete saure Lösung vorräthig zu halten. Bei Verwendung des doppelt chromsauren Kalis zur Erkennung von Alkaloiden wird Vermischung desselben mit einer grösseren Menge schwefelsauren Kalis angerathen.

Die Bemerkungen über die quantitative Anwendung der Reagentien sind sehr beachtenswerth.

Die Reagentien für maassanalytische Untersuchungen haben im ganzen eine nicht so ausführliche Bearbeitung erfahren, wie die vorher abgehandelten.

Der specielle Theil ist, wie bei der so anerkannten Befähigung des Herrn Verfassers erwartet werden durfte, sehr sorgfältig und gewissenhaft bearbeitet. Beim Durchlesen notirte ich mir:

Acetonum; wird empfohlen, im Dunkeln aufzubewahren.

Acetum. Auch die Prüfungen auf fremde Säuren finden sich angegeben.

Aconitinum. Die verschiedenen Sorten desselben sind genau beschrieben.

Amylum. Die verschiedenen Stärkearten und ihre Verfälschungen sind specieller abgehandelt. Erwähnen möchte ich, dass mir vor einiger Zeit ein verfälschtes Kartoffelmehl zur Prüfung gesandt wurde, welches auffallenderweise viele Reisstärkekörnchen zeigte.

Aqua communis bietet eine interessante Abhandlung über Trinkwasser und dessen Prüfungsmethoden; die Untersuchungen Reichardt's von Quellwässern aus verschiedenen Gebirgsformationen haben Berücksichtigung gefunden. Auch die mikroskopische Prüfung wird empfohlen.

Aqua phagedaenica et phagedaenica nigra. Es wird die zur völligen Zersetzung der Quecksilberverbindungen erforderliche Menge Kalkwasser berechnet und gezeigt, dass dieselbe bei den Vorschriften einiger Pharmakopöen hierzu nicht ausreicht, während bei anderen Kalkwasser im Ueberschuss vorhanden ist.

Bei Balsamum peruvian. & copaivae und bei Benzoe sind die Prüfungsmethoden recht ausführlich dargelegt.

Bismuthum. Die Art und Weise, um einen Gehalt an Zinn, Antimon, Blei, Silber, Kupfer, Cobalt, Nickel, Eisen und Zink nachzuweisen, ist genau beschrieben; hinsichtlich des Arsens wird auf Bism. subnitric. verwiesen.

Bismuthum carbonicum. Die Zusammensetzung des Präparates soll je nach den Umständen, unter welchen es bereitet wurde, schwanken; beispielsweise wird ein Wismuthoxydgehalt von 81,4 % und von 89,1 % angegeben.

Bismuthum subnitricum. Besonderer Werth wird darauf gelegt, dass das Präparat frei von basischem Chlorwismuth sei, weil dieses in Wasser unlöslich ist. Für Nachweisung des Arsens sind verschiedene Methoden notirt.

Bromum. Mehrere Wege, um einen Chlorgehalt zu entdecken, sind angeführt, namentlich auch die Methoden von Duflos und Hager.

Calcaria chlorata. Auf die Vorsichtsmaassregeln, welche bei Bestimmung des Minimalgehalts an activem Chlor zu beachten sind, ist besonders hingewiesen.

Calcaria phosphorica. Wir finden Erkennungsmerkmale für weiss gebrannte Knochen, für die basische und die s. g. neutrale Verbindung. Verf. weist darauf hin, dass die Pharmac. German. nicht die erforderliche Menge phosphorsauren Natrons vorschreibt, um die neutrale Verbindung zu erzielen, hält es daher für wahrscheinlich, dass von ihr die basische Verbindung verlangt werde.

Cantharides. Sollten hinsichtlich der Güte Zweifel obwalten, so wird Bestimmung des Cantharidingehals (der mindestens 0,4 % ausmachen müsse) empfohlen. Zerfressene Canthariden seien von erheblich schwächerer Wirkung.

Carbo carnis. Während früher unter diesem Namen nur die aus reinem Muskelfleisch bereitete Kohle verstanden wurde, wird von der Pharmac. German. Zusatz kleiner Knochen verlangt, so dass der Gehalt an phosphorsaurem Kalk etwa 60 % betragen soll. Die niederländische und brittische Pharmakopöe führen nur die gewöhnliche, käufliche Knochenkohle, welche höchstens 20 % Kohle enthält.

Castoreum. Durch das verschiedene Verhalten der weingeistigen Auszüge soll sich das sibirische Bibergeil von dem canadischen unterscheiden lassen.

Cera. Die Mittel, um Verfälschungen des Wachses zu erkennen, sind ausführlich beschrieben.

Chininum. Eine Tabelle führt die Löslichkeitsangaben verschiedener Pharmakopöen und Autoren vor; die ausserordentlich abweichenden Angaben glaubt Verf. zum Theil dem Wassergehalte des Chinins zuschreiben zu dürfen.

Chloralum hydrat. crystallisat. Verf. bezeichnet, mit Liebreich, die Forderung mehrer Pharmakopöen, dass dasselbe nicht sauer reagiren solle, als weit über die Grenzen des Möglichen hinausgehend. Unterscheidungsmerkmale von Chloralalkoholat werden angegeben und einige Punkte namhaft gemacht, in denen sich die Untersuchungen des Verfassers mit denen Versmann's und Duflos im Widerspruch befinden.

Cortex. chinae Calisayae. Es sind verschiedene Prüfungen zur Ermittlung des Alkaloidgehalts genauer beschrieben. Durch langes Lagern und durch Lichteinwirkung soll sich der Alkaloidgehalt vermindern.

Digitalinum. Auch die neueren Nativelleschen Untersuchungen sind berücksichtigt worden.

Extracta. Den allgemeinen Regeln für Bereitung der Extracte glaubt Verf. noch die Bemerkung vorausschicken zu müssen, dass nur in jeder Beziehung gute Materialien verwendet werden sollen, weil geringwerthige, verlegene Waare nach Qualität und Quantität schlechte Ausbeute liefere.

Extractum ferri pomat. Nach Besprechung der Vorschriften verschiedener Pharmakopöen, der Einwirkung der Temperatur und der Reife der Früchte auf die Qualität des Extracts äussert Verf. sich sehr ausführlich darüber, dass es unstatthaft sei, statt der Aepfel die Früchte von Sorbus aucuparia zu benutzen; es werden Mittheilungen über den Saft der reifen und unreifen Beeren sowie über das Verhalten eines aus dem Safte vom Verf. selbst bereiteten eisenhaltigen Extracts gemacht. Motivirt wird diese Abhandlung durch die Angabe, dass diese Substitution nicht eben selten sein soll.

Extractum Ligni Campech. Es wird hervorgehoben, dass die Anwendung des käuflichen amerikanischen Extracts, welches bei gelinder Erwärmung mit Wasser eine vollkommen klare Lösung giebt, unstatthaft sei.

Extractum Ratanhae. Auch hier wird vor Verwendung des käuflichen amerikanischen Extracts, welches bis zu 50 % in Wasser unlösliche Stoffe enthalte, gewarnt.

Extract. Strychni. Die Angaben Hager's, dass das wässrige Extract 1,5—2 %, das weingeistige 5—6 % Strychnin mit dem entsprechend eben so hohen Gehalt an anderen Strychnos-Alkaloiden habe, sind aufgenommen.

Ferrum chloratum. Auf die desoxydirende Einwirkung der directen Sonnenstrahlen wird speciell hingewiesen, wie auch bei anderen Eisenpräparaten auf diese Wirkung des Lichtes aufmerksam gemacht wird.

Ferrum jodatum saccharat. Ermittlung des Gehalts an Eisenjodür wird ausführlich beschrieben.

Ferrum oxydat. fuscum. Verf. führt auch hier Versuche an, aus denen er folgert, dass das Präparat Kohlensäure enthalte (und zwar beim Trocknen aus der Luft anziehe), selbst wenn die Materialien keine Spur Kohlensäure, alkalische Basen oder Eisenoxydul enthielten.

Flores Granati. Mit Beschreibung dieser Drogue schliesst die erste Hälfte.

Auch einige nicht von den Pharmakopöen aufgenommene Präparate sind besprochen z. B. Camphora monobromata, Carboneum bichloratum & sesquichloratum, Carminum coeruleum & rubrum, Emetinum, Ferrum aceticum siccum.

Bissendorf, October 1874. *R. Kemper*, Dr.

Der Mensch und die Seele. Studien zur physiologischen und philosophischen Anthropologie und zur Physik des täglichen Lebens. Von Eduard Reich. Berlin. Nicolai'sche Verlagsbuchhandlung. Gr. 8. XI. 640.

Der Verf. offenbart in seinen Werken Bestrebungen in zwei Richtungen, die jedoch in demselben Gipfelpunkt zusammenlaufen: einmal, der Gesundheitslehre, der Hygieine, als Ganzes einen fruchtbaren Boden zu bereiten, dann die Hilfs- und Fundamentalwissenschaften der Hygieine in die weitesten Kreise einzubürgern. Das vorliegende Werk gehört in die zweite Kategorie und ist besonders geeignet, unserer vom crassesten Materialismus erfüllten Zeit den Spruch des Thales: „Erkenne dich selbst" in die Erinnerung zurückzurufen.

Der Inhalt lässt die Reichhaltigkeit des Buches erkennen: Einige Gedanken zur Philosophie der Natur; die Abkunft und Stellung des Menschen: die Menschenarten, die menschliche Gestalt; das Leben der Gattung und die Erblichkeit: die Fortpflanzung, die Züchtung und Veredelung, die Erblichkeit und die Vererbung; die Individualität: vom Leben und vom Tode, vom Alter und Geschlechte, von der Constitution und dem Temperamente, von der Idiosynkrasie, von der Gewohnheit und der Beschäftigung; zur Psychologie: die Seele, das Gehirn und das Nervensystem, das psychische Leben (Bewusstsein, Instinct, Gefühle, Triebe, Leidenschaften, Gedanken, Vernunft und Genie, Sprache, Willen, Modificationen des Geisteslebens); die Bevölkerung und die Politik: Vermehrung und Verminderung der Menschen, über den Staat und die Gesellschaft, über die Politik; die Moral: die Natur und die Moral, die Moral in der Familie, die Moral in der Kirche, die Moral in Staat und Gesellschaft.

Zur weitern Informirung über einzelne Abschnitte sind in diesem eminenten Werke 590 Schriften genau citirt. Das Buch ist wichtig für Alle, für Jeden, für jeden Stand. Es führt uns durch das Haus der Seele, den sterblichen Leib mit seinen Functionen, zu der Seele und ihren Thätig-

keiten und beleuchtet mit tiefer Weisheit den einzelnen Menschen sowohl als auch dessen Verhältniss zu seinen Nebenmenschen wie zum Staate; es zeigt uns, wie viele Verkehrtheiten und Irrthümer die gedeihliche Entwickelung des Menschengeschlechts hindern, zeigt uns aber auch, wie diesen Verkehrtheiten und Irrthümern zu begegnen ist, und wie sie zu beseitigen sind. Jedenfalls wird sich dieses Epoche machende und gut ausgestattete Werk viele Freunde in allen Gesellschaftsklassen erwerben, denn es beweist die ewige Wahrheit des Spruches: sana mens in corpore sano!

Dr. *Heinrich Böhnke-Reich.*

Yearbook of Pharmacy comprising abstracts of papers relating to Pharmacy, Materia medica, and Chemistry, contributed to British and foreign Journals, with the Transactions of the British Pharmaceutical Conference at the tenth annual meeting held at Bratford, September 1873.

Das Jahrbuch der Pharmacy wird von einer Commission herausgegeben, welche von dem englischen Apothekerverein mit der Herausgabe beauftragt ist. Es enthält in der Einleitung eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten Erfindungen und Fortschritte im Bereiche pharmaceutischer Wissenschaften, welche im Laufe des verflossenen Jahres gemacht worden sind; sodann folgen, wie der Titel schon besagt, wissenschaftliche Auszüge aus inländischen und fremden Journalen.

Die Verhandlungen der 10. General-Versammlung englischer Apotheker beginnen mit Veröffentlichung der Vereinstatuten und des Mitgliederverzeichnisses, aus welchem wir ersehen, dass in Deutschland wohnende Ehrenmitglieder Dr. C. Schacht-Berlin, Prof. L. Buchner-München und Dr. Flückiger-Bern sind und ausserdem der Verein ca. 2000 Mitglieder stark ist. Die General-Versammlung verläuft, wie dergleichen Versammlungen gewöhnlich verlaufen. Eine Menge wissenschaftlicher Vorträge werden gehalten, und über dieselben discutirt. Wir heben aus diesen hervor: Ungewöhnlich hohe Dosen sollen durch gewisse Zeichen gefordert werden, (Hampson); Zusammensetzung der Luft in Wasserleitungen und Drainröhren (Nicholson); Neue Versuche mit Aconitum Napellus und Characteristik des Aconitin (Graves); Neue Derivate von Morphium und Codeïn (Wright); Ueber die Prüfung des Thee auf seine Verfälschungen (Allen). — In der letzten Sitzung ward das neue Directorium für 1874 gewählt. Ein Index schliesst den Jahresbericht.

Die knappe Form, in der Alles gehalten ist, entspricht dem englischen Nationalcharacter und macht einen um so günstigeren Eindruck, als eine bedeutende Summe geistiger Valenz in dieser Form enthalten ist.

Dr. *F. Elsner.*

Berichtigung.

Band 205. S. 504. Z. 12 von unten und S. 505 Z. 2 von oben muss es heissen „Stoddart" statt Stodelart, S. 506. Z 9 von oben „grasartiger" statt grossartiger.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

3. Band, 3. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Luft und Wasser.

Von E. Reichardt in Jena.

So viel wir Untersuchungen besitzen über die Mischung der Luft, der verschiedenen Wasser mit gelösten festen Stoffen, so karg ist im Ganzen das Material der Bestimmung der im Wasser gelösten Gase, sei es auch nur derjenigen der allgemeinen Luftbestandtheile, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Letztere wurde allerdings sehr häufig in den Mineralquellen oder bei vollständigeren Untersuchungen der Wasserbestandtheile ermittelt, jedoch dann meistens ohne besondere Beachtung der anderweitigen Gase. Es erscheint daher nicht überflüssig, eine Reihe Prüfungen mitzutheilen, welche die Nachweisung der im Wasser gelösten Mengen von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure betreffen. Unternommen wurde die grosse Reihe der Bestimmungen in Hinsicht auf die Bedeutung dieser Gase als Pflanzennahrung oder, wie bei dem Sauerstoff, zur weiteren Bildung von Pflanzennahrung, der Oxydation organischer Substanzen u. s. w. Der ausführende Chemiker war mein damaliger 1. Assistent, Herr C. Erhart, der mit unermüdlicher Ausdauer die mühevolle Arbeit vollbrachte.

Die früher und jetzt eigentlich noch empfohlene Methode war Kochen eines mit Wasser gefüllten Gefässes, bis kein Gas mehr ausgetrieben werden konnte. Diese Versuche haben den Uebelstand, dass hierbei eine Menge Wasser mit

übergerissen wird und man daher eigentlich nie unter Quecksilber messen konnte, oder die Absorption der Gase bewerkstelligen, da selbst bei Anwendung der Quecksilberwanne das übergerissene Wasser die Quecksilbersäule verdrängte u. s. w. Ebenso war eine öfters wünschenswerthe Theilung der Gase nicht möglich, wenigstens nicht ohne Verlust.

Demnach galt es zuerst, einen neuen Apparat zu construiren, welcher diese Uebelstände beseitigte. Um Wiederholungen zu vermeiden, erwähne ich nur die Veröffentlichung desselben in Fresen. Zeitschr. f. analytische Chemie. Bd. XI Hft. 3, woselbst auch Zeichnung gegeben. Im Ganzen musste wohl das Kochen in mit Wasser vollständig erfüllten Flaschen von bekanntem Inhalte beibehalten werden, jedoch schalte ich ein Glas mit völlig ausgekochtem Wasser gewissermassen als Gasometer dazwischen und treibe erst später durch Einblasen von gleichfalls luftfreiem Wasser die auftretenden Gase unter die mit Quecksilber gefüllte Gasröhre. Man hat hierbei nicht unbedeutende Vortheile. Einmal füllt sich der Apparat durch Rücksteigen des Wassers beim Erkalten wieder von selbst, sodann braucht man nicht alles Gas auf einmal zu untersuchen, sondern kann beliebige Theile machen und prüfen, auch controlirende Versuche anstellen. Sehr bald ergaben die Versuche die wünschenswerthe Genauigkeit und gestatteten rasches Arbeiten, was gleichfalls von Werth ist. Aus reicher Erfahrung kann ich den Apparat Allen empfehlen, welche einmal auf solche Prüfungen eingehen wollen.

Die Berechnung und Messung der Gase geschah nach Bunsens vortrefflichen gasometrischen Proben, wesshalb auch stets der Barometerstand mit bemerkt wurde. Als erstes Beispiel diente das destillirte Wasser selbst.

Destillirtes Wasser.

Für wie viele Zwecke, namentlich der chemischen Analyse, hat der Gasgehalt des destillirten Wassers Wichtigkeit, vermöge des Sauerstoffgehaltes bezüglich der oxydirenden Wirkung, der Kohlensäure bei der Bestimmung derselben u. s. w., und längst ist es daher Sitte, für solche Zwecke

nur ausgekochtes Wasser zu gebrauchen, allein dann muss längere Zeit gekocht werden, da die Gase erst allmählich entweichen.

1) 1000 Cub. destillirtes Wasser gaben 32,43 C.C. Gas; das Wasser war 24 Stunden vorher destillirt worden und hatte in offener Flasche gestanden. Temp. des Wassers = 8° C., Barom. = 0,750 M.

Das Gas bestand aus:

Sauerstoff	6,34	in Procenten	19,58 = 1	= 1,85
Stickstoff	14,81		45,39 = 2,33	
Kohlensäure	11,28		35,03	= 1

2) 1000 Cub.-Cent. = 1 Litre-Wasser, welches 48 Stunden gestanden hatte, gaben 28,42 C.C. Gas, Temp. des Wassers = 18° C., B = 0,750 M. Das Gas bestand aus:

Sauerstoff	4,50	in Procenten	15,83 = 1	= 2,50
Stickstoff	15,82		55,66 = 3,51	
Kohlensäure	8,10		58,51	= 1

3) Das destillirte Wasser wurde vor dem Kühlapparat, also noch heiss, entnommen, es besass die Temp. von 50° C. — B = 0,765 M. 1 Litre Wasser gab 23,65 C.C. Gas von der Zusammensetzung:

Sauerstoff	4,19	in Procenten	18,56 = 1	= 1,13
Stickstoff	8,20		34,67 = 1,85	
Kohlensäure	11,26		46,77	= 1

4 u. 5) Destillirtes Wasser wurde bei rascher Destillation nach Durchwandern des Kühlapparates sofort entnommen und geprüft. 4. besass die Temp. von 32° C. (B = 0,755 M.) und gab pro Litre 32,25 C.C. Gas, 5 — 30° C. (B = 0,750 M.) und gab 36,10 C.C. Gas. Zusammensetzung der Gase:

	4.	5.		4.	5.
Sauerstoff	4,84	4,48	in Procenten	15,00	12,41
Stickstoff	9,82	9,16		30,44	25,39
Kohlensäure	17,59	22,46		54,56	62,20

O : N = 1 : 2,04 bei 4; 1 : 2,04 bei 5. CO^2 : N + O bei 4 = 1 : 0,93, bei 5 = 0,6.

Vergleicht man die Resultate der procentischen Zusammensetzung, so ergiebt sich folgendes:

	24 St. 48 St. gestand.			frisch aufgefangen	
	1.	2.	3.	4.	5.
	8° C.	18° C.	50°	32°	30° C.
Sauerstoff	19,58	15,83	18,56	15,00	12,41
Stickstoff	45,39	55,66	34,67	30,44	25,39
Kohlensäure	35,03	28,51	46,77	54,56	62,20
O : N = 1 :	2,33	3,51	1,81	2,02	2,04
Gas pro Litre :	32,43	28,42	23,65	32,25	36,1 C. C.

Am wenigsten Gas hatte das Wasser von 50° C. und im Verhältniss zum Stickstoff den meisten Sauerstoff, bei 4 und 5 bleibt dieses Verhältniss gleich, ist jedoch schon zu Gunsten des Stickstoffes gestiegen, dasselbe findet bei längerem Stehen — 1 und 2 — statt.

Die Kohlensäuremenge mag bei dem hiesigen kalkhaltenden Quellwasser mit durch die Zersetzung der Bicarbonate gesteigert werden, die stärksten Mengen enthielt wohl aus diesem Grunde das ganz frische Destillat, während bei Stehen in offenen Gefässen Kohlensäure verloren geht, wie 1 und 2 characteristisch zeigen.

Das gelöste Gas selbst beträgt, auf das Litre Wasser übertragen, etwa den 30. Theil.

Bald nach dem Kochen des Wassers beginnt das lebhafte Auftreten des Gases, der Wasserdampf condensirt sich in dem eingeschalteten kleinen Glasgefässe, dem Gasometer. Das Wasser wird hier allmählich gleichfalls kochend und endlich zeigt sich nur noch höchst geringe Gasentwickelung; sobald man das Feuer unter dem Kochgefässe entfernt, steigt in wenigen Augenblicken das Wasser zurück und füllt das Glas so vollständig wieder an, dass man sehr gut und leicht jedes Luftbläschen am Korke erkennen kann und so beurtheilen, ob noch Gas austrete oder nicht.

Um die Mischung der zuerst und später austretenden Luft zu erkennen, wurde zunächst die erste stärkere Gasausscheidung von der späteren bis zu Ende getrennt, d. h.

das ausgetriebene Gas in 2 Fractionen untersucht. Die Resultate waren bei 1. 2. und 3 folgende.

a. b.

1 Litre Wasser gab bei 1, 29,28 und 3,15 C. C. Gas in Summa 32,43 bei 2, a = 24,89, b = 3,53 in S. = 28,42 C. C.; 3, a = 20,59, b = 3,06, Summa = 23,65 C. C. Zusammensetzung der Gase:

	1.a	1.b	2.a	2.b	3.a	3.b
Sauerstoff	5,83	0,51	4,04	0,46	3,72	0,47
Stickstoff	13,64	1,17	14,22	1,60	7,51	0,69
Kohlensäure	9,81	1,47	6,63	1,47	9,36	1,90

oder in Procenten:

	1.a	1.b	2.a	2.b	3.a	3.b
Sauerstoff	19,91	16,19	16,23	13,03	18,07	15,35
Stickstoff	46,59	37,14	57,13	45,33	36,47	22,56
Kohlensäure	33,50	46,67	26,64	41,64	45,46	62,09

Interessant ist es, dass Kohlensäure so hartnäckig zurückgehalten wird, da die letztaustretenden Gase durchgehends reicher sind an Kohlensäure, wie die ersten.

Quellwasser.

Hierbei wird jedenfalls die sonstige Beschaffenheit des Wassers starken Einfluss ausüben. Abgesehen von nicht gewöhnlichen Vorkommnissen, tief erbohrten und gefassten Quellen, kohlensäurereichen u. s. w., werden Quellen mit mehr Bicarbonaten mehr Kohlensäure durch Zersetzung dieser ergeben, wie andere Wasser aus anderer Gebirgsformation. Um so grösseres Interesse besitzt dann das Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff. Man könnte von vornherein wohl annehmen, dass tief gefasste oder isolirte Quellen sauerstofffrei oder arm seien, da der Sauerstoff so tief nicht wohl mehr frei vorkommen könnte, indem zahlreiche Substanzen vorhanden sind, denselben chemisch zu binden.

Peligot*) fand die aus dem 548 Meter tiefen Bohrbrunnen zu Grenelle bei Paris aufsteigenden Gase zusammengesetzt aus Kohlensäure und nur Stickstoff.

*) Annal. chim. et phys. [3] XIV, 635. Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1857. S. 725.

Zu den ersten Versuchen diente das nach Jena geleitete Quellwasser, welches reich an kohlensaurem Kalk ist.

1000 C. C. Wasser aus dem Brunnentrog entnommen ergaben an Gas 6 = 53,20 C. C., 7 = 54,97. (Temp. des Wassers = 6° C.) Zusammensetzung des Wassers:

	6.	7.		6.	7.
Sauerstoff	7,85	8,01	in Procenten	14,75	14,57
Stickstoff	18,09	18,76		34,00	34,12
Kohlensäure	27,26	28,20		51,25	51,31

O : N bei 6 = 1 : 2,31, bei 7 = 1 : 2,34. CO^2 : N + O bei 6 und 7 = 1 : 0,94.

Die Uebereinstimmung beider Versuche zeigt die Genauigkeit der Abscheidung oder Austreibung der Gase, wie auch der Analysen selbst.

Beide Versuche waren übrigens in Fractionen ausgeführt worden, d. h. die austretenden Gase wurden bei 6 in 3 Theilen aufgefangen und untersucht, bei 7 in 2 Theilen. Die Resultate waren folgende: 1000 Cub.-Cent. des Wassers gaben an Gas:

	6.			7.	
	a.	b.	c.	a.	b.
Sauerstoff	2,07	4,70	1,08	7,51	0,50
Stickstoff	5,02	11,04	2,03	17,66	1,10
Kohlensäure	0,73	18,66	7,87	17,67	10,53
Summa:	7,82	34,40	10,98	42,84	12,13.

Procentische Zusammensetzung:

	6.			7.	
	a.	b.	c.	a.	b.
Sauerstoff	26,47	13,66	9,84	17,53	4,12
Stickstoff	64,20	32,09	18,49	41,22	9,07
Kohlensäure	9,33	54,25	71,67	41,25	86,81.

Bei beiden Versuchen tritt die Kohlensäure später in grösserer Menge auf, jedenfalls durch die folgende Zersetzung der doppeltkohlensauren Salze, allein auch das zuletzt entweichende Gas enthält noch O und N. Das Verhältniss von O : N ist hierbei bei 6 a = 1 : 2,43, b = 2,35, c = 1,88, bei

7 a = 2,35, b = 2,20. Der Sauerstoff wird demnach noch etwas hartnäckiger zurückgehalten, denn er steigt im Verhältniss zu Stickstoff in den später ausgetriebenen Gasen.

Am 22. Jan. 1870 wurden abermals 2 Proben, 8 und 9, Brunnenwasser direct dem Ausfluss der Röhre entnommen, Temp. des Wassers = 6° C. (B = 0,758 M.) und am 30. Jan. 1 dergl., 10, Temp. des Wassers = 5° C. (B = 0,757 M.).

1000 C. C. Wasser gaben an Gas bei 8 = 50,02, bei 9 = 49,11, bei 10 = 42,48. C. C. von der Zusammensetzung:

	8.	9.	10.		8.	9.	10.
Sauerstoff	7,66	7,75	6,01	in Proc.	15,31	15,78	14,14
Stickstoff	17,67	18,50	17,07		35,32	37,67	37,83
Kohlens.	24,69	22,86	19,40		49,37	46,55	48,03.

O : N = bei 8 = 1 : 2,30, bei 9 = 2,38, bei 10 = 2,67.

CO^2 : N + O = bei 8 = 1 : 1,04, bei 9 = 1,13, bei 10 = 1,07, d. h. die durch Kochen ausgetriebene Menge Kohlensäure beträgt circa die Hälfte der Gase bei den ersten, wie den hier gegebenen weiteren Versuchen.

Döbereiner *) untersuchte schon früher den Gasgehalt des Jenaer Brunnenwasser's und erhielt aus demselben durch anhaltendes Kochen $2^1/_2$ — 3 Volumprocente, die jetzigen Versuche ergeben 4,2 — 5,5 Vol. Proc. Döbereiner fand ferner das Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff = 1 : 2 und gründet darauf mit die Anschauung, dass die Bestandtheile eines Mineralwassers in stöchiometrischem Verhältnisse vorhanden seien. Auch bei späteren Versuchen hat Döbereiner wiederholt das Volumenverhältniss von O : N = 1 : 2 beobachtet. Die hier erhaltenen Resultate ergeben die Zahlen. 1 : 2,31, : 2,34, : 2,30, : 2,38, : 2,67. Mag es sein, dass dieses etwas andere Verhältniss mit an den jetzt weit feineren Messapparaten liegt, jedenfalls besteht keine grosse Verschiedenheit der vor 50 Jahren und jetzt erhaltenen Ergebnisse.

Regnault berechnet aus der Mischung der Atmosphäre und den Lösungsverhältnissen für O und N im Wasser für

*) Chemische Constitution der Mineralwässer, Jena 1824.

normalen Druck O : N = 1 : 2,12 und bestätigt dies auch durch von ihm gewonnene Resultate, bei Wasser, welches längere Zeit mit der Luft in Berührung gestanden hatte.

Lefort erhielt bei Quellwasser die Zahlen für O : N = 1 : 3,2 und 1 : 2.

In der nächsten Nähe von Weimar treten eine Reihe von Quellen auf, welche sich durch auffällig mächtigen Wasserguss auszeichnen. Sie bilden sofort ansehnliche Bäche und wallen hier und da förmlich aus der Erde heraus. Die Gebirgsformation um Weimar ist Muschelkalk, hier mehr dolomitisch; in der Nähe dieser Quellen lagert jedoch auch mächtig Süsswasserkalk und die Temperatur derselben beträgt 11°,2 C. während nahe gelegene Quellen gewöhnlicher Art, nur 9° C. besitzen. Die chemische Untersuchung der Quellen erwies das Wasser als eigentlich völlig gesättigte Gypslösung, unbrauchbar als Nahrungsmittel und für Gewerbe. Döbereiner untersuchte auch das Wasser dieser starken Quellen auf Gas und giebt an gleichem Orte, wie oben, an, dass das Verhältniss von O : N hier sich wie dasjenige der Luft verhalte, während andere Quellen derselben Umgegend wiederum die Mischung 1 : 2 ergaben. Meine neuesten Untersuchungen bestätigen dies so früh gewonnene Resultat in den Grundlagen vollständig, d. h. die Gase enthalten weit mehr Stickstoff im Verhältniss zu Sauerstoff, als die anderen, nicht so mächtigen Kalkquellen von gewöhnlichem Ursprunge und gewöhnlicher Mischung.

1000 Cub.-Cent. Wasser gaben an Gas, Nr. 11 und 12, — Lotte bei Weimar — zwei Parallelversuche bei 11 — 53,42 C. C. und 12 = 58,43 C. C. Zusammensetzung der Gase:

	11.	12.		11.	12.
Sauerstoff	4,15	4,29	in Procenten	7,77	7,34
Stickstoff	17,81	17,92		33,34	30,67
Kohlensäure	31,46	36,22		58,89	61,99.

O : N bei 11 = 1 : 4,29, bei 12 = 4,18; CO^2 : N + O bei 11 — 0,68, bei 12 = 0,71.

Wie die gefundenen Zahlen beweisen, liegt die wenig verschiedene Mischung der Gase beider gleichzeitig angestellten Versuche nur in der bei 12 noch etwas weitergehenden Zersetzung der doppelt kohlensauren Salze, d. h. der etwas grösseren Menge von Kohlensäure.

Hierbei mag noch bemerkt werden, dass diese Versuche sofort mit den vom Orte gesendeten Weinflaschen ausgeführt worden, so, dass der gut schliessende Kork mit einem der jetzt vielfach verwendeten, hohlen Bohrer mit Wechselhahn durchstochen wurde. Die Höhlung des Bohrers war vorher mit Wasser angefüllt worden, das äussere Ende wurde mit dem weiteren Apparate durch dickes Cautschoukrohr unmittelbar mit dem Glasrohre verbunden und die Flasche sodann in ein Paraffinbad gesetzt. Hierdurch ist man im Stande, bei jedem Wasser sofort mit dem gesendeten Gefässe den Versuch auszuführen.

13 und 14) Zwei Parallelversuche mit Quellwasser aus Ehringsdorf bei Weimar — harte, mächtige Gypsquelle. 1000 Cub.-Cent. Wasser gaben an Gas bei 13 = 67,08 C. C., bei 14 = 72,24 C. C. Zusammensetzung des Gases:

	13.	14.		13.	14.
Sauerstoff	4,70	4,70	in Procenten	7,00	6,50
Stickstoff	16,99	16,73		25,33	23,16
Kohlensäure	45,39	50,81		67,67	70,34.

O : N bei 13 = 1 : 3,61, bei 14 = 1 : 3,61 . CO : O + N bei 13 = 1 : 0,47, bei 14 = 0,41. Aus den gefundenen Zahlenwerthen ergiebt sich abermals, dass die Differenz nur in der etwas grösseren Menge von Kohlensäure bei 14 liegt.

15 u. 16) 2 Parallelversuche. Gypsquelle aus dem Stern bei Weimar, entnommen der rund eingefassten wallenden Quelle; in unmittelbarer Nähe entspringen noch mehrere gleich mächtige Quellen, welche sofort einen starken Bach, die Leutra, bilden.

1000 Cub.-Cent. Wasser gaben Gas bei 15 = 57,39 C. C bei 16 = 62,17 C. C. von der Mischung:

	15.	16.		15.	16.
Sauerstoff	4,69	4,95	in Procenten	8,18	7,97
Stickstoff	14,87	14,35		25,91	23,09
Kohlensäure	37,83	42,87		65,91	68,94.

O : N bei 15 = 1 : 3,16, bei 16 : 2,9; CO^2 : N + O = 1 : 0,51 und bei 16 = 0,44; auch hier besteht der Unterschied von 15 und 16 nur in dem verschiedenen Kohlensäuregehalte der Gase.

17 und 18) Parallelversuche des Wassers der Gypsquellen bei Oberweimar. 1000 C. C. gaben an Gas bei 17 = 73,71, bei 18 = 66,14 C. C. Zusammensetzung der Gase:

	17.	18.		17.	18.
Sauerstoff	4,93	4,93	in Procenten	6,68	7,45
Stickstoff	16,16	16,16		21,99	24,50
Kohlensäure	52,62	45,05		71,33	68,05.

O : N bei 17 und 18 = 1 : 3,28; CO^2 : N + O bei 17 = 1 : 0,39, bei 18 = 0,46. Die Verschiedenheit liegt demnach wiederum in der grössern oder geringeren Menge von Kohlensäure.

Wenn daher auch nicht die von Döbereiner angegebene Mischung der Luft, in dem Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff, gefunden wurde, so doch bestimmt, durch Parallelversuche stets bestätigt, ein Mehr an Stickstoff gegenüber dem Quellwasser bei Jena, oder auch anderweiten Quellen bei Weimar, die dieselben Resultate, wie die Jenaer, hinsichtlich des Sauerstoff-Stickstoffes ergaben.

Die meisten Versuche bei dem Brunnenwasser der Jenaer Leitung gaben die Verhältnisszahl für O : N = 1 : 2,3, dagegen die gypsführenden, starken Quellen bei Weimar: Lotte 11 und 12 = 4,29 und 4,18, Ehringsdorf, 13 und 14 = 3,61, Stern 15 und 16 = 3,16 und 2,90 und Oberweimar, 17 — 18, = 3,28.

Ein Vergleich der Gasmengen sämmtlicher 4 Versuche, von denen die ersten als Massstab genommen werden sollen, ergiebt folgende Uebersicht:

1000 C.C. Wasser gaben Gas.

	Lotte 11.	Ehringsdorf 13.	Stern 15.	Oberweimar 17.
Sauerstoff	4,15	4,70	4,69	4,93
Stickstoff	17,81	16,99	14,87	16,16
Kohlensäure	31,46	45,39	37,83	52,62
Summa:	53,42	67,08	57,39	73,71.

Zum Vergleich mag noch eine Analyse des Jenaer Quellwasser's (6) folgen: 100 Cub.-Cent. gaben Gas:

Sauerstoff	7,85
Stickstoff	18,09
Kohlensäure	27,26
	53,20 C.C.

Der einfache Ueberblick ergiebt sehr guten Aufschluss. Die Menge des Gases im Ganzen ist nicht so verschieden, da 2 Quellen von Weimar, 11 und 15, auch 53—57 C.C. ergaben, das Jenaer Wasser 53,3 und die grössere Menge bei 13 u. 17 liegt nur in der Kohlensäure begründet. Aber die Quantität des Sauerstoffes ist weit geringer und das geänderte Verhältniss zu dem Stickstoff sofort ersichtlich. Endlich gewähren diese Quellen von Weimar weit mehr Kohlensäure im Verhältniss zu Sauerstoff und Stickstoff, die Menge der letzteren zusammen beträgt meistentheils nur die Hälfte der Kohlensäure, bei Lotte wird die Zahl 0,71 erreicht, dagegen betragen Kohlensäure und Stickstoff + Sauerstoff bei dem Jenaer Quellwasser etwa gleich viel.

Die grössere Menge Kohlensäure, die früher erwähnte höhere Temperatur und endlich die geringere Menge des Sauerstoffes in diesen harten Gypsquellen bei Weimar beweisen sämmtlich den tieferen Ursprung derselben, der recht gut noch zu anderen Erklärungen der umgebenden geognostischen Verhältnisse führen kann.

Der gewonnene Einblick, so wie endlich die schon oben vorgeführte Beobachtung von Peligot, endlich auch die schon längst bekannte Thatsache, dass die Gase der Aachener, heissen Quellen sauerstofffrei sind, führen zu der Begründung, dass tiefe und isolirte Quellen sich durch Armuth

oder Abwesenheit des Sauerstoffs kennzeichnen werden und somit die Mischung der Gase des Wassers Bedeutung erhält, sowohl für die Tiefe des Ursprunges der Quelle, wie der mehr oder minder gelungenen oder natürlichen Abschliessung von Gasen oder Wasser aus den oberen Erdschichten.

In Folge dessen wurde das Wasser aus dem Soolbrunnen der Saline Königsborn bei Unna in Westphalen auf Gasgehalt geprüft. Dasselbe wird aus 500 Fuss Tiefe in Röhren, bis auf den Grund gehend, heraufgeleitet.

1000 Cub-Cent. gaben (Nr. 19) 389,31 Cub.-Cent. Gas von der Zusammensetzung:

Sauerstoff	0,79	in Procenten	0,202
Stickstoff	12,43		3,193
Kohlensäure	376,09		96,605.

$O : N = 1 : 15,7$; $CO^2 : N + O = 1 : 0,035$.

Der reiche Gehalt an Kohlensäure beweist gleichfalls den tiefen Ursprung und hat jedenfalls, wie in Westphalen mehrfach erwiesen, Verbindung mit dem noch tieferen Erdinnern. Das Verhältniss von O : N bestätigt aber sehr gut den Abschluss der oberen Erdschichten; sehr leicht könnte sogar die vorgefundene Spur von Sauerstoff von der Aufnahme bei dem Ausfluss des Wassers herrühren.

20 und 21) In Steben bei Hof wurde auf meine Veranlassung eine Bohrung bei den dortigen, schon längst gebrauchten Eisenwassern ausgeführt und zwar, nach Auftrag, bis zur Erreichung des nicht tief zu erwartenden festen Gesteines. Dasselbe wurde bei circa 80 Fuss Tiefe erreicht, die Bohrung verrohrt und eine von Kohlensäure wallende Quelle erzielt. Bei diesen an Kohlensäure so reichen Quellen muss lange Zeit gekocht werden, um alles Gas auszutreiben und die Menge des Gases zwingt schon an und für sich, Fractionen zu machen und zu prüfen. Auch hier wurden die direct an der Quelle gefüllten Flaschen mit hohlem Bohrer mit dem Gasapparate in Verbindung gebracht und das Gas direct aus den Flaschen ausgetrieben.

1000 C. C. Wasser gaben bei 20 = 1103,04 C. C. Gas, bei 21 = 959,62 C. C. von der Zusammensetzung:

	20.	21.		20.	21.
Sauerstoff	25,00	0,55	in Procenten	2,27	0,06
Stickstoff		13,35			1,39
Kohlensäure	1078,04	945,72		97,73	98,55

O : N bei 21 = 1 : 24. CO^2 : N + O bei 20 = 1 : 0,023. bei 21 = 0,014.

Bei 20 wurden die Gase rasch ausgetrieben und in nicht weniger als 31 Theilen aufgefangen; bei diesen einzelnen Parthieen war die Bestimmung des Sauerstoffs unmöglich, jedoch mag bemerkt werden, dass selbst die letzten Theile noch Sauerstoff und Stickstoff enthielten, keineswegs reine Kohlensäure waren.

Bei 21 wurden die Gase nach dem Messen sofort in eine mit Kalilauge versehene Messröhre gegeben und die zuletzt bleibenden dann auf Stickstoff und Sauerstoff geprüft. Ob die äusserst geringe Menge Sauerstoff nicht auch schon aus der Luft aufgenommen war, jedenfalls ist die Bohrung in so weit gelungen, als die Wasser der Oberfläche sicher abgeschnitten wurden.

22) Als gleichzeitig auch Wasser aus der gleich Kohlensäure und Eisen haltenden neueren Quelle von Liebenstein in Thüringen vorhanden war, allerdings schon länger gestanden, so wurde auch dieses in Untersuchung gezogen. Da die gesendeten Gefässe ein Ausfüllen des Wassers nöthig machten, ging eine Menge Kohlensäure verloren. Beide Quellen, von Liebenstein und Steben, enthalten sonst fast gleiche Quantitäten von Kohlensäure.

1000 C.C. Wasser gaben 199,83 C.C. Gas von der Mischung: 22.

Sauerstoff	2,72	in Procenten	1,36 = 1	= 0,099
Stickstoff	15,29		7,65 = 5,62	
Kohlensäure	181,82		90,99	= 1

23 und 24) In der Nähe des Kurhauses von Liebenstein entspringt ferner dem Dolomit eine Quelle, diesem Gesteine zugehörend, gewöhnliches Quellwasser der Gegend. 2 gleichzeitige Versuche ergaben folgende Resultate:

1000 C. C. Gas gaben bei 23 = 31,07, bei 24 = 30,91 C. C. Gas von der Zusammensetzung:

	23.	24.		23.	24.
Sauerstoff	8,01	7,84	in Procenten	25,78	25,05
Stickstoff	14,88	14,84		47,89	48,31
Kohlensäure	8,18	8,23		26,33	26,64

O : N bei 23 = 1 : 1,86 bei 24 = 1,92. CO^2 : N + O bei 23 = 1 : 2,70 und bei 24 = 2,75.

Bei dem gewöhnlichen Brunnenwasser erreicht demnach das Sauerstoff-Stickstoffverhältniss beinahe die Zahl 1 : 2 und im Ganzen findet sich nur wenig Kohlensäure vor, wahrscheinlich wegen der weniger zur Lösung bedürfenden Talkerde.

Bei der Stahlquelle dagegen, 22, ergiebt sich sofort wieder ein weit günstigeres Verhältniss für N, denn O : N = 1 : 5,62. Die bei Steben erreichte Verhältnisszahl 1 : 24 liegt hier nicht vor und deutet dies darauf hin, dass die Bohrung und Rohrung noch nicht bis zu festem Gestein gelangt zu sein scheint, demnach Wasser aus höheren Schichten, noch sauerstoffhaltig, zutreten können.

Es bedarf wohl nur des nochmaligen Hinweises auf die gegebenen Resultate, um die Wichtigkeit dieser Gasuntersuchungen für Tiefbohrungen, Fassung und Beurtheilung der Quellen auszusprechen.

Flusswasser.

Hierzu diente das Wasser der Saale und zwar, wie es die zufällige Reihenfolge der Untersuchungen gab, namentlich in der kalten Jahreszeit.

25 und 26) 1000 C. C. Wasser von 3° C. ergaben — 25 — 31,03 C. C. Gas, bei 26 mit 5° C. 30,11 C. C. von der Zusammensetzung:

	25.	26.		25.	26.
Sauerstoff	5,01	9,70	in Procenten	16,14	32,21
Stickstoff	24,10	18,52		77,66	61,52
Kohlensäure	1,92	1,89		6,20	6,27

O : N bei 25 = 1 : 4,78, bei 26 = 1,19. CO^2 : N + O bei 25 = 1 : 15,3, bei 26 = 1 : 14,94.

Beide Proben geben sehr verschiedenes Resultat hinsichtlich der Mischung der Gase, wie es bei Wasser von so wechselnden Verhältnissen wohl auch leicht erklärlich ist; da die weiteren umfangreichen Untersuchungen in verschiedener Jahreszeit besonders mit Regenwasser ausgeführt wurden, beschränkten sich die Prüfungen des Flusswassers einstweilen auf diese wenigen Beispiele, jedoch wurde beides Wasser einen Tag offen im Zimmer stehen gelassen und dann noch einmal untersucht, um den Einfluss der Berührung mit Luft zu erkunden.

1000 C. C. Wasser gaben dann Gas bei 25 b 30,35 C. C., bei 26 b 30,83 C. C. von der Zusammensetzung:

	25 b.	26 b.		25 b.	26 b.
Sauerstoff	8,94	7,98	in Procenten	29,47	25,85
Stickstoff	19,76	17,77		65,10	57,63
Kohlensäure	1,65	5,08		5,43	16,52

Die Gasmenge an und für sich ist eigentlich völlig gleich geblieben und betrug bei 25 = 31,03, 25 b = 30,35, bei 26 = 30,11, 26 b = 30,83 C. C., Differenzen, welche innerhalb der hier möglichen Genauigkeit der Bestimmung liegen. Vergleicht man aber die Mischung der Gase, so ergiebt sich:

	25.	25 b.	26 b.	26.
Sauerstoff	16,14	29,47	25,85	32,21
Stickstoff	77,66	65,10	57,63	61,52
Kohlensäure	6,20	5,43	16,52	6,27

O : N bei 25 = 1 : 4,78, bei 25 b = 1 : 2,21, bei 26 = 1,19, bei 26 b = 1 : 2,22. $CO^2 : N + O$ bei 25 = 1 : 15,13, bei 25 b = 1 : 17,42, bei 26 = 1 : 14,94, bei 26 b = 5,04.

Der Einfluss der Berührung mit der Luft ist demnach sehr bemerkbar; einmal hat sich das Verhältniss von Sauerstoff : Stickstoff völlig ausgeglichen und hat die Zahlen 1 : 2,2 erreicht, sodann ist aber bei 26 b auch eine weit grössere Menge Kohlensäure eingetreten, auf Kosten der anderen gelösten Gase, denn die Gasmengen sind ja gleich geblieben. Die procentische Zusammensetzung von 26 b ergiebt desshalb weit weniger Sauerstoff, wie Stickstoff. Das Auffällige der

Mehraufnahme von Kohlensäure bei 26 b, gegenüber des gleichfalls einen Tag in Berührung mit Luft gewesenen Wassers 25 b, liegt in der verschiedenen Temperatur. 25 b hatte 5° C. gehabt, 26 b dagegen 13° C., bei dieser höheren Wärme war nun weit mehr Kohlensäure gelöst, die anderen Gase ausgetrieben worden.

Schneewasser.

Es wird von Interesse sein, welche Gase im Schnee, oder, da dieser so nicht untersucht werden kann, im eben geschmolzenen Schnee enthalten sind. Beiläufig bemerke ich, dass fast stets 2 gleichlaufende Versuche angestellt wurden mit übereinstimmenden Resultaten, von denen, der Kürze wegen, nur 1 Beispiel vorgeführt wird.

1000 C.C. Schneewasser von 0° C. gaben — 27 — (B = 0,764 M.) = 18,54 C.C., 28 — (B = 0,757 M.) = 22,23 C. C. Gas von der Mischung:

	27.	28.		27.	28.
Sauerstoff	5,40	6,46	in Procenten	29,13	29,06
Stickstoff	11,65	14,27		62,83	64,20
Kohlensäure	1,49	1,50		8,04	6,74

Das Schneewasser war an verschiedenen Tagen geschmolzen worden, jedoch von gleicher Temperatur und giebt dabei auch nahezu gleiche Gasmengen und gleiche Mischung derselben.

O:N bei 27 = 1:2,15, bei 28 = 1:2,20. CO^2:N + O bei 27 = 1 : 11,43, bei 28 = 13,83; sehr ähnliche Verhältnisse, wie bei dem 3 und 5° C. warmen Flusswasser.

29. 30. 31. Schon länger liegender Schnee wurde rasch im Wasserbade geschmolzen und erreichte die Wärme von 5° C. — 29. —; derselbe schmolz durch Stehen im offenen Gefässe über Nacht, Temp. des Schneewassers ebenfalls 5° C. — 30 —; desgl. über Nacht geschmolzen, jedoch mit der Temp. von 9° C. untersucht — 31. —

1000 C.C. Wasser lieferten bei 29 — 25,65 C. C. Gas, bei 30 — 28,79 C.C., bei 31 — 31,60 C.C. von der Zusammensetzung:

	29.	30.	31.		29.	30.	31.
Sauerstoff	8,33	7,57	8,30	in Proc.	32,08	26,26	26,29
Stickstoff	16,21	18,41	16,85		63,19	63,98	53,29
Kohlensäure	1,11	2,81	6,45		4,73	9,76	20,42

O:N bei 29 = 2,0, bei 30 = 1:2,77, bei 31 = 1:2,03.
CO^2:N + O bei 29 = 1:20,11, bei 30 = 9,23, bei 31 = 3,88.

Bei 31 war wegen zu bedeutender Trübung das Wasser noch rasch in die Versuchsflasche filtrirt worden, dies und die höhere Temperatur hatten sicher die Aufnahme der Kohlensäure verstärkt, ebenso bei 30 die längere Berührung mit der Luft bei dem Schmelzen über Nacht, jedoch zeigt 30 auch ein etwas anderes Verhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff.

32. 33. 34. Es wurden ferner untersucht: Schneewasser, welches 11 Tage mit der Luft in Berührung gestanden hatte, Temp. des Wassers bei der Prüfung 10° C. — 32 — und schon durch Auskochen von der Luft befreites Schneewasser — 33 — 12 Tage im Fensterlicht offen gestanden, Temp. des Wassers bei dem Versuche 14° C. und 34 — dasselbe innerhalb des Zimmers gleich lang gestanden, Temp. dieselbe.

1000 C. C. Wasser ergaben bei 32 — 24,44 C. C. Gas, bei 33 — 35,31 C. C. und bei 34 — 31,03 C. C.

Zusammensetzung der Gase:

	32.	33.	34.		32.	33.	34.
Sauerstoff	5,84	6,16	6,99	in Proc.	23,79	17,42	22,55
Stickstoff	15,19	14,56	16,05		61,89	41,23	51,72
Kohlensäure	3,41	14,59	7,99		14,32	41,35	25,73

O:N bei 32 = 1:2,6, bei 33 = 1:2,36, bei 34 = 1:2,29.
CO^2:N + O bei 32 = 1:6,0, bei 33 = 1:1,41, bei 34 = 1:2,88.

Das Verhältniss zwischen O und N hat sich bei sämmtlichen Proben zu Gunsten des Stickstoffs geändert, beinahe ausgeglichen, wenigstens zeigen 33 und 34 wenig Differenz bei gleicher Temperatur des Wassers. Die wärmeren Wasserproben — 33 und 34 — haben aber auch wieder mehr Kohlensäure, und auffällig stark zeigt dieselbe die unter sonst

völlig gleichen Verhältnissen wie 33 gestandene Probe 34, nur dass das Licht intensiver einwirken konnte.

Regenwasser.

Die ersten Versuche erstreckten sich auf Regenwasser von verschiedener Temperatur, in verschiedener Jahreszeit gefallen, auch unter besonderen Umständen — Gewitter und dergl. —

Am 17. Jan. 1871 wurden 2 Proben Regenwasser aufgefangen — 35 und 36 —, beide zeigten die Temp. von 4° C. und gaben an Gas bei 35 = 32,38 C. C., bei 36 = 35,25 C. C. Zusammensetzung:

	35.	36.		35.	36.
Sauerstoff	10,29	10,57	in Procenten	31,77	29,98
Stickstoff	19,93	20,32		61,55	57,64
Kohlensäure	2,16	4,36		6,68	12,38

O : N bei 35 = 1 : 1,85, bei 36 = 1 : 1,92; CO^2 : N + O bei 35 = 1 : 13,96, bei 36 = 1 : 6,97.

Demnach stimmt die Mischung der Gase mit derjenigen von Schneewasser von gleicher Temperatur — 29, 30 — nahe überein, das Verhältniss von O : N ist annährend 1:2, d. h. verhältnissmässig ein sehr sauerstoffreiches, dagegen unterscheidet sich der Kohlensäuregehalt bei beiden Proben des kalten Regenwassers wesentlich und beträgt bei 36 fast noch einmal so viel. Welche Probe zuerst gesammelt wurde, ist nicht aufgezeichnet.

Baumert fand*) im Regenwasser von 11°,4 nach zweistündigem Regen, Gas von der Mischung 33,76 Vol. O, 64,47 Vol. N und nur 1,77 Vol. CO^2; O : N = 1 : 1,91 . CO^2 : N + O = 1 : 55,5. Das Sauerstoff-Stickstoffverhältniss ist demnach dasselbe, dagegen auffallend wenig CO^2 vorhanden.

37—42) 37. Nachtregen vom 21/22. Mai 1871 (Minimumthermom. = 7° C. Bar. = 0,745—50 M.), Temp. des Wassers = 11°,5 C. — 38. — Nachtregen vom 21 — 22. Mai

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 88. 17. Jahresbericht v. Liebig und Kopp 1853. 708.

(Minimumtherm. = 5° C., B. = 0,745 — 50 M.), Temp. des Wassers = 11° C. — 39 — Tagesregen am 6. Juni, Temp. des Wassers = 15° C. (B = 0,745 — 50 M.) — 40 — Letzte Niederschläge einer 3tägigen Regenperiode, Temp. des Wassers = 15° C. (B = 0,744 — 50 M.). — 41 — 2. Juli, schwüle Witterung, Temp. des Wassers = 20° C. (B = 0,750 M.). — 42 — 10. Juli Gewitterregen Mittags, Temp. des Wassers 24° C. (B = 0,753 M.). — 43 — Längerer sanfter Regen, Temp. des Wassers 16° C., (B. = 0,738 — 40 M.).

1000 C.C. Wasser geben an Gas bei 37 = 24,51 C.C., bei 38 = 23,90 C.C., bei 39 = 24,85, bei 40 = 26,91, bei 41 = 24,00, bei 42 = 19,91, bei 43 = 29,52 C.C. Zusammensetzung der Gase:

	37	38	39	40	41	42	43
	11°,5	11°	15°	15°	20°	24°	16° C.
Sauerstoff	4,73	5,98	6,71	3,57	5,83	3,78	6,84
Stickstoff	14,52	15,85	15,96	19,55	13,38	12,61	14,37
Kohlensäure	5,26	2,07	2,18	3,79	4,79	3,52	8,31

oder in Procenten:

	37	38	39	40	41	42	43
Sauerstoff	19,27	25,01	26,96	13,26	24,19	18,98	23,18
Stickstoff	55,19	66,29	64,22	72,64	55,51	63,35	48,67
Kohlens.	25,54	8,70	8,82	14,10	20,30	17,67	28,15

	37	38	39	40	41	42	43
$O : N = 1 :$	3,07	2,65	2,38	5,47	2,29	3,34	2,10
$CO^2 : N + O = 1 :$	2,91	10,49	10,33	6,09	3,92	4,66	2,55.

Es ist vergeblich, in diesen sehr schwankenden Verhältnissen einen Zusammenhang mit Temperatur oder Druck zu suchen, so viel Einfluss diese Bedingungen auch ausüben werden. Der Gewitterregen — 42 — enthält mit am Wenigsten Kohlensäure, die meiste allerdings der sanfte, länger dauernde — 43 —. Das Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff schwankt von 1 : 2,10 — 5,47 und wurde ersteres, welches dem Schneewasser sich nähert, bei 16° C. warmem Wasser erwiesen. Wahrscheinlich übt bei dieser Lösung der Gase der mehr oder minder beschleunigte Regenfall wesent-

lichen Einfluss aus. Die grössten Schwankungen zeigt jedoch die Kohlensäure, welche zwischen 8,70—28,15 Vol. Proc. verschieden ist. Nicht so bedeutend schwankt die Gasmenge. Die geringste Zahl ergiebt hier das natürlich rasch gefallene Wasser vom Gewitter — 42 = 19,91 C. C. — Die grösste Menge der langsam fallende Regen — 43 = 29,52, letzterer ist reicher an Sauerstoff, wie namentlich an Kohlensäure. Sehr übereinstimmende Ergebnisse liefern 38 — Nachtregen — und 39 — Tagesregen, jedoch ergiebt es sich abermals auch hier, dass etwaige Differenzen meistentheils auf die grossen Schwankungen der Kohlensäure zurückzuführen sind.

Um die Einwirkungen kennen zu lernen, welche hier längere Berührung mit der Luft ausübt, stand das unter Nr. 39 aufgeführte Regenwasser bei einer Temperatur von 14—18° C. 6 Tage in nur lose bedecktem Gefässe, um das Einfallen von Staub zu vermeiden. Das Wasser selbst besass zur Zeit der folgenden Untersuchung eine Wärme von 17° C. (B. = 0,750 M.). Die zuerst abgegossene Menge Wasser war klar, die folgende so trübe von früher abgelagerten und wieder aufgeschwemmten Stoffen, dass die 2. Probe filtrirt wurde. 1000 C. C. nicht filtrirtes Wasser gaben — 44 — 22,41 C. C. Gas, bei 45, filtrirtes Wasser = 21,10 C. C. von der Mischung:

	44.	45.		44.	45.	39.
Sauerstoff	4,93	4,87	in Proc.	21,99	23,12	26,96
Stickstoff	14,52	13,83		64,81	66,55	64,22
Kohlensäure	2,96	2,40		13,20	10,33	8,82.

O : N bei 44 = 1 : 2,94, bei 45 = 2,83 bei 39 = 2,38.

CO^2 : N + O bei 44 = 1 : 6,57, bei 45 : 9,65, bei 39 = 10,33.

Der Einfluss des Filtrirens zeigt sich durch einen Verlust an Kohlensäure, das Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff bleibt sich eigentlich gleich, dagegen enthält das Gas des filtrirten Wassers nur 10,33 Vol. Proc. Kohlensäure, das nicht filtrirte 13,20. Gegenüber dem frischen Regenwasser — 39 — ist Aufnahme von Kohlensäure durch die Berührung mit Luft erfolgt, aber wiederum auf Kosten der anderen Gase,

denn das frische Wasser ergab sogar noch mehr Gas — 24,85 C. C. — als das gestandene — 22,41 C. C. Hinsichtlich des Verhältnisses von O : N ist ersterer in geringerer Menge im gestandenen Wasser, vielleicht könnte dies jedoch auf Verbrauch zur Oxydation vorhandener organischer Substanzen beruhen.

Das am 17. Januar 1871 aufgefangene Regenwasser — 35 und 36 — von 4° C. blieb gleichfalls vom 17/1 — 25/1 in Berührung mit Luft stehen und ergab dann in 1000 C. C. Wasser 27,86 C. C. Gas (Temp. des Wassers = 12° C., B. = 0,758 M.). Zusammensetzung des Gases — 46 —:

	46.		46.	36.
Sauerstoff	5,58	in Procenten	20,03	29,98
Stickstoff	17,20		61,73	57,64
Kohlensäure	5,08		18,24	12,38.

O : N bei 46 = 1 : 3,03, bei 36 = 1 : 1,92. CO^2 : N + O bei 46 = 1 : 4,47, bei 36 = 1 ; 6,97, bei 35 = 1 : 13,96.

Wie an betreffendem Orte auseinandergesetzt, wurden am 27. Jan. 2 Proben Regenwasser aufgefangen, von sehr verschiedenem Kohlensäuregehalte; die hier zum Vergleiche gewählte Nr. 36 ist die kohlensäurereichste, dennoch ist die Aufnahme an Kohlensäure durch das Stehen des Wassers deutlich zu ersehen.

Interessant ist es ferner, dass diese Aufnahme wiederum nur auf Kosten von Stickstoff und Sauerstoff erfolgte, denn 35 und 36 — Wasser von 4° C. — ergeben vom Liter Wasser 32,28 und 32,25 C. C. Gas — 46 — Wasser von 12° C. nur 27,86 C. C., demnach weniger Gas aber mit einem Gehalt von 18,24 Vol. Procenten Kohlensäure, wogegen 35 nur 6,68, 36 nur 12,38 Vol. Proc. aufweisen.

Das Sauerstoffverhältniss zum Stickstoff war bei 35 = 1 : 1,85, bei 36 — 1 : 1,92, demnach gleich, bei 46 dagegen 1 : 3,03, nahe übereinstimmend mit den zwei oben unter Nr. 44 und 45 vorgeführten, gleichfalls gestandenen Proben Regenwasser, wo die Zahlen 2,94 und 2,83 erhalten wurden. Ein anderes, länger gestandenes Regenwasser ergab sogar O : N = 1 : 3,28 und 3,31.

Ganz ähnliche Ergebnisse wurden bei dem Schneewasser erhalten, welches im frischen Zustande etwa die Verhältnisszahl für O : N = 1 : 2,0 gab, bei gestandenem dagegen 1 : 2,6, 1 : 2,4, 1 : 2,3. Durch längeres Stehen gleichen sich diese Verhältnisse zu Ungunsten des Sauerstoffes aus, mehr und mehr schwindet derselbe, ob zu Oxydationszwecken? jedenfalls steht der Wiederaufnahme, bei offenen Gefässen, aus der Luft kein Hinderniss entgegen.

Um jedoch die letztberührte chemische Thätigkeit des Sauerstoffes genauer zu betrachten, wurden endlich noch einige Versuche mit zugefügten organischen Substanzen ausgeführt und zwar wurde dazu Torf gewählt, um den Vorgängen in der Natur möglichst nachzugehen.

Das unter Nr. 39 aufgeführte Regenwasser von 6. Juni — Temp. des Wassers = 15° C. — wurde frisch auf Torf gegeben und nach 5stündigem Stehen bei 15—20° C. untersucht. Temp. des Wassers = 19° C. 1000 C. C. Wasser geben 31,31 C. C. Gas (Nr. 39 = 24,85 C. C.) von der Zusammensetzung — 47 —:

	47.		47.	39.
Sauerstoff	1,84	in Procenten	5,87	26,96
Stickstoff	24,94		79,65	64,22
Kohlensäure	4,53		14,48	8,82.

Vor Allem ist demnach die bedeutende Abnahme an Sauerstoff schon nach 5 Stunden nachzuweisen, verhältnissmässig jedoch keineswegs eine gleich auffällige Zunahme an Kohlensäure zu bemerken, jedenfalls ist der Sauerstoff zunächst chemisch gebunden worden, ohne dass bis jetzt Kohlensäure allein sich gebildet hat.

Das schon einmal ausgekochte Wasser wurde nun nochmals offen mit Torf in Berührung gelassen, einmal — 48 — 22,5 Stunden und sodann — 49 — nochmals 14 Stunden. Temp. des Wassers bei der Untersuchung 17° C., die Gefässe hatten überhaupt bei 12—20° C. gestanden.

1000 C. C. Wasser gaben Gas bei 48 = 30,22 C. C., bei 49 = 31,32 C. C. Zusammensetzung des Gases:

	48.	49.	48.	49.	39.
Sauerstoff	Spur	0,36 in Proc.	Spur	1,15	26,96
Stickstoff	15,11	14,85	50,00	47,41	64,22
Kohlensäure	15,11	16,11	50,00	51,44	8,82.

Gas an und für sich wurde nicht mehr wie gewöhnlich ausgetrieben, aber der Sauerstoff ist nur noch in Spuren vorhanden und nunmehr Kohlensäure reichlich entstanden.

50) Regenwasser vom 19. Juni. Temp. des Wassers = 15°,5 C., B = 0,745—752 M. gab vom Litre 19,74 C.C. Gas, dasselbe Wasser wurde frisch auf Torf gegeben — 51 — und mit diesem 72 Stunden in Berührung gelassen, hierauf wurden 47,65 C. C. Gas erhalten. Temp. des Wassers = 17° C., B. wie bei 50. Zusammensetzung der Gase:

	50.	51.		50.	51.
Sauerstoff	5,28	Spur	in Procenten	26,74	Spur
Stickstoff	12,53	16,85		63,47	35,36
Kohlensäure	1,93	30,80		9,79	64,64.

Die für die sonst erhaltenen Zahlen geringe Menge Gas bei 50—19,75 C.C. — beruhte auf dem Mangel an Kohlensäure, wie stark ist die letztere nach der Einwirkung auf Torf vertreten! und wie ist der Sauerstoff schon nach 72 Stunden verbraucht worden.

Wurde schon einmal benutzter Torf nochmals gebraucht, so fand die Einwirkung des Sauerstoffes weit langsamer statt, die rasch umzuändernden Stoffe waren verbraucht, aber endlich trat dieselbe chemische Thätigkeit wieder ein, Schwinden des Sauerstoffes, Entstehung von Kohlensäure, wobei zu bemerken ist, dass der Stickstoff unverändert, aber doch stets vorhanden bleibt.

Mag man diese Vorgänge sich auch gedacht haben, durch Beispiele erwiesen ist es noch von anderer Bedeutung, und wie verschieden die Mischung der ausgetriebenen Gase ist, gegenüber der geringen Veränderung der Menge der Gase überhaupt, dürfte in vieler Beziehung Werth besitzen oder noch gewinnen.

Jena im Dec. 1874.

Identität der Pflanzenbasen Lycin und Betaïn.

Von Dr. Aug. Husemann, Professor in Chur.

Im Jahre 1866 kündigte Scheibler die Existenz einer neuen im Saft der Zuckerrübe enthaltenen Pflanzenbase an, welche wegen ihrer grossen Löslichkeit sich besonders in den Melassen angehäuft vorfinde und aus diesen leicht gewonnen werden könne. Spätere Untersuchungen dieses Chemikers*) stellten dafür die Formel $\overline{C}^5H^{11}N\overline{O}^2$ heraus und zeigten, dass der neue Körper mit mehreren bereits bekannten theils isomer, theils identisch sei. So ist dieses Betaïn isomer oder polymer mit dem von Gorup-Besanez aus der Milz und Bauchspeicheldrüse des Ochsen erhaltenen Butalanin, sodann auch mit den von Wurtz entdeckten Milchsäurederivaten, dem Lactamethan und dem Lactäthylamid; völlig identisch dagegen mit zwei von O. Liebreich dargestellten Basen, mit dem Oxyneurin, das letzterer aus dem Protagon der Gehirnsubstanz gewann, indem er daraus zunächst durch Kochen mit Barytwasser Neurin ($\overline{C}^5H^{13}N\overline{O}$) abspaltete und dieses einer oxydirenden Behandlung unterwarf, und ferner mit einer Base, welche von ihm durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylamin dargestellt worden war. Liebreich**) hat durch eigne Versuche die völlige Uebereinstimmung der beiden zuletzt genannten Körper mit dem Betaïn bestätigt. Beide Chemiker haben übersehen, was ja freilich nur zu leicht erklärlich ist, dass seit 1864 bereits eine Pflanzenbase, das von Marmé und mir***) in der Solanee Lycium barbarum L. aufgefundene Lycin, bekannt ist, welcher gleichfalls die Formel $\overline{C}^5H^{11}N\overline{O}^2$ zukommt und die in ihren Eigenschaften durchaus mit dem Betaïn übereinstimmt.

---

*) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellsch. 1869. S. 292 und 1870. S. 155.

**) Dasselbe. S. 167 und 1870. S. 161.

***) Annalen der Chemie und Pharmacie 1863 und 1864, Supplementband 2. S. 383 und 3. S. 245.

Ich würde nun gleich nach dem Bekanntwerden der Arbeiten Scheibler's und Liebreich's hierauf aufmerksam gemacht haben, wenn ich nicht den Wunsch gehegt hätte, durch eine experimentelle Vergleichung beider Basen die Frage, ob sie identisch oder nur isomer sind, sicher zu entscheiden. Daran bis jetzt verhindert, namentlich desshalb, weil Lycium barbarum hier sehr wenig angetroffen wird, habe ich kürzlich einen kleinen mir von der früheren Untersuchung gebliebenen Rest des Lycins wenigstens dazu benutzt, festzustellen, ob dasselbe sich beim Erhitzen mit Kalihydrat gleich dem Betaïn unter reichlicher Entwicklung von Trimethylamin zersetzt, was in der That der Fall ist.

Um dem Leser ein Urtheil in dieser Frage zu erleichtern, stelle ich hier die wichtigsten Angaben Scheibler's über das Betaïn mit demjenigen zusammen, was Marmé und ich in Betreff der Eigenschaften des Lycins beobachtet haben.

Lycin.	Betaïn.
Formel der wasserfreien Base: $C^5H^{11}NO^2$.	Formel der wasserfreien Base: $C^5H^{11}NO^2$.
Etwaiger Wassergehalt der aus Weingeist abgesetzten Krystalle wurde nicht ermittelt.	Die Krystalle derselben enthalten 1 Molecül Krystallwasser.
Das Lycin krystallisirt aus starkem Weingeist in Tafeln und Prismen, aus Wasser hinterbleibt es als strahlig-krystallinische Masse.	Das Betaïn wird aus weingeistiger Lösung in grossen, schön glänzenden Krystallen erhalten.
Es ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft, reagirt nicht alkalisch, ist geruchlos und schmeckt scharf und nicht bitter.	Es ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft, reagirt nicht alkalisch, ist geruchlos und schmeckt süsslich.
Es zeigt sich bei grösseren Thieren wirkungslos; bei Fröschen ruft es erst bei	Es wirkt nicht giftig und übt, selbst in Dosen von 1 g. auf einmal in's Blut

subcutaner Anwendung von wenigstens 2 Gran vorübergehend Lähmung hervor.

Es entwickelt mit schmelzendem Kalihydrat Trimethylamin.

Das salzsaure Lycin, $C^5H^{11}NO^2$,HCl, krystallisirt in langen farblosen klinorhombischen Prismen oder grossen dicken Tafeln, Combinationen von ∞ P. P. $\infty \breve{P}$ ∞. $\breve{P}$ ∞. oP. Es ist luftbeständig und löst sich leicht in Wasser.

Das Lycin-Golddoppelsalz, $C^5H^{21}NO^2$, HCl, $AuCl^3$, bildet grosse hellgoldgelbe rhombische Blättchen und Prismen, die sich in Wasser, leichter in Weingeist, wenig in Aether lösen.

Das Lycin-Platindoppelsalz, $C^5H^{11}NO^2$, HCl, $PtCl^2$, bildet dunkelorangegelbe luftbeständige Prismen.

gebracht, keine wahrnehmbare Wirkung auf Kaninchen aus.

Es entwickelt mit schmelzendem Kalihydrat Trimethylamin neben einer zweiten flüchtigen Base.

Das salzsaure Betaïn, $C^5H^{11}NO^2$,HCl, bildet grosse dicke farblose Tafeln des klinorhombischen Systems, Combinationen von ∞P. P. $\infty \breve{P}$ ∞. $\breve{P}$ ∞. oP. 2$\breve{P}$. Es ist luftbeständig und löst sich leicht in Wasser.

Das Betaïn-Golddoppelsalz, $C^5H^{11}NO^2$, HCl, $AuCl^3$, krystallisirt in schönen dünnen Nadeln oder Plättchen, die sich in kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in heissem lösen.

Betaïn-Platindoppelsalz wird durch Fällung mittelst Platinchlorid und absolutem Weingeist aus conc. Lösung in nadelförmig verfilzten Krystallen, aus Wasser in grossen, an der Luft verwitternden Krystallen erhalten. Beide enthalten 1 Molecül Krystallwasser

etc. etc.

Obige Nebeneinanderstellung scheint mir kaum einen Zweifel darüber bestehen zu lassen, dass es sich bei diesen beiden Basen um völlige Identität handelt. Die geringfügigen Abweichungen erklären sich leicht. Der Wassergehalt des

Platindoppelsalzes, das wir erst nach vorhergegangenem Trocknen analysirten, wird von Marmé und mir übersehen worden sein, und das Gleiche gilt wohl vom Krystallwasser der sehr hygroskopischen freien Base, die überhaupt gar nicht von uns analysirt wurde.

Was Scheibler und Liebreich in Bezug auf das Betaïn für wahrscheinlich halten, dass es nämlich nicht primär in der Zuckerrübe existire, sondern vielmehr das Spaltungsproduct eines stickstoff- und phosphorhaltigen, dem animalischen Protagon verwandten Körpers sei, scheint mir nach meinen früher bei der Darstellung des Lycins gemachten Erfahrungen auch für dieses Geltung zu haben. Ich erinnere mich, dass, ganz wie es Liebreich vom salzsauren Betaïn anführt, auch das salzsaure Lycin erst nach längerem Eindampfen der betreffenden Flüssigkeiten mit Salzsäure krystallisirt erhalten werden konnte.

Ich vermuthe, dass mittelst der Methoden, die zur Darstellung von Betaïn, respective Lycin geführt haben, noch aus manchen anderen Pflanzen der gleiche basische Körper gewonnen werden kann.

Chur, im November 1874.

Ueber eine Vergiftung mit arsenhaltigem Fuchsin und die ausserordentliche Giftigkeit der arsenhaltigen Anilinfarben.

Von Dr. Aug. Husemann.

Im Frühling dieses Jahres wurde mir vom Sanitätsrath Graubündens im Auftrage eines Kreisgerichts Magen und Blinddarm eines 4 jährigen Kindes zur Untersuchung auf Gift übergeben.

Es war in einer Ortschaft des Prättigau während und nach einem dort abgehaltenen Jahrmarkt eine grössere Anzahl Kinder unter Erscheinungen, die eine Vergiftung vermuthen liessen, erkrankt und eines von ihnen nach wenigen Tagen gestorben.

Die vom Bezirksarzt unternommene Sektion lieferte keinerlei Anhaltspunkte für die chemische Untersuchung, aber es stellte sich heraus, dass alle erkrankten Kinder von einem gefärbten Backwerk genossen hatten. Farbe und Beschaffenheit desselben blieben mir vorläufig unbekannt.

Die Untersuchung führte auf eine höchst geringe Spur Arsen: so gering, dass, obgleich drei Viertheile der beiden Untersuchungsobjecte verwendet waren, erst durch zweistündiges Erhitzen der Glührohre am Marsh'schen Apparat zwei äusserst schwache, nur auf einer Unterlage von weissem Papier bemerkbare Spiegel erhalten wurden. Der eine von ihnen diente zur Constatirung ihrer chemischen Natur, der andere wurde als corpus delicti dem Gerichte eingereicht.

Mein Gutachten sprach sich dahin aus, dass mit höchster Wahrscheinlichkeit eine Arsenvergiftung vorliege und mit Rücksicht auf die äusserst geringe Menge des gefundenen Giftes zu vermuthen sei, die Färbung des betreffenden Backwerks möchte durch arsenhaltige Anilinfarben bewirkt gewesen sein.

Waren mir doch aus der toxikologischen Literatur Fälle genug bekannt, wo arsenhaltige Anilinfarben sowohl bei Einführung in den Magen als auch bei bloss äusserlicher Application höchst auffällige toxische Wirkungen hervorgerufen hatten, die ganz ausser Verhältniss zum Arsengehalt zu stehen schienen. So hat man z. B. bei dem Tragen anilinfarbiger Unterzeuge und Strümpfe vielfach, oft schon nach sehr kurzer Zeit, Röthe der Haut, Pustelbildung, fieberhafte Erscheinungen u. s. w. eintreten sehen — und doch hat Springmühl*) nachgewiesen, dass, wenn man wollenes Zeug mit dem arsenreichsten Fuchsin des Handels färbt — er traf darin 0,25 bis höchstens 6,5 % Arsen an — der Quadratfuss des Gewebes nur $^1/_{10}$ Millig. Arsen aufnimmt.

Springmühl will nun freilich mit seinen Versuchen das Gegentheil von dem beweisen, was eben von mir behauptet wurde. Er meint, dass von einer nachtheiligen Wirkung

*) N. Jahrb. d. Pharm. 1872. 98.

eines wollenen Gewebes von so geringem Arsengehalt wohl keine Rede sein könne. Auch dürfte die Gefahr, welche in der Anwendung des Fuchsins zum Färben von Getränken liege, nicht hoch angeschlagen werden, da mit 20 Millig. Fuchsin, die im ungünstigsten Falle $1^1/_2$ Millig. Arsen enthielten, 1 Liter Weingeist roth gefärbt werden könne, Liqueure aber nicht literweise, sondern nur in kleinen Quantitäten genossen würden.

Wesentlich anderer Meinung bezüglich der Gefährlichkeit solcher namentlich in Italien sehr häufig mittelst Fuchsin gefärbter Liqueure und Fruchtsyrupe ist dagegen Marchi,*) welcher sehr eindringlich vor den hieraus erwachsenden Gefahren warnt.

Einen nicht unwichtigen Beitrag nun zur Aufhellung dieser, wie man sieht, noch streitigen Frage, wird, hoffe ich, der von mir berichtete Fall liefern, auf welchen ich hiermit zurückkomme.

Meine Vermuthung bezüglich der Art der zur Anwendung gekommenen giftigen Farbe erwies sich als volkommen richtig. Wenige Wochen später erhielt ich eine ganze Kiste voll gerichtlich confiscirten Backwerks und ein Gläschen mit einer Auflösung des benutzten Farbstoffs. Letzterer war Fuchsin; das Backwerk aber bestand aus gewöhnlicher Teigwaare, die mit einem dünnen lebhaft rothen, aus Eiweiss, Zucker und Fuchsinlösung hergestellten Ueberzug versehen war.

Das aus der Lösung durch Eindunsten gewonnene feste Fuchsin enthielt $2^1/_2$ Procent Arsensäure. Dagegen erwies sich die quantitative Bestimmung des Arsens in der selbst von 30 Stück der handgrossen Teigfiguren abgeschabten rothen Ueberzugmasse als völlig unausführbar. Waren doch mehrere derselben erforderlich, um nur einigermassen deutliche Arsenspiegel nach langem Glühen zu erhalten.

Nimmt man nun an, dass das verstorbene Kind wohl höchstens 4 — 6 Stück des betreffenden Backwerks genossen hat und erwägt, dass diese, bei dem enormen Färbungsver-

*) Lo Sperimentale. 1872. 475.

mögen des Fuchsins und auf Grund der eben mitgetheilten analytischen Resultate, zusammen schwerlich mehr als $^1/_{10}$, höchstens $^1/_5$ Millig. Arsensäure enthalten haben mögen, so dürfte die Frage wohl gerechtfertigt sein, wie sich hier das Eintreten heftiger Vergiftungserscheinungen bei einer grösseren Anzahl Kinder, bei einem sogar mit tödlichem Ausgang erkläre.

Nach Schroff und Savitsch steht Arsensäure in Bezug auf Giftigkeit in gleichem Range mit der arsenigen Säure. Letztere aber bedingt erfahrungsgemäss in Lösung zu 8 bis 12 Millig. nur bisweilen und erst zu 15 und mehr Millig. fast stets Vergiftungserscheinungen, während die lethale Dosis nicht unter 100 bis 200 Millig. angenommen zu werden pflegt.

Da nun die Anilinfarbstoffe als solche, das heisst wenn sie rein und auch frei von Anilin sind, sich grossentheils als nicht giftig herausgestellt haben, die Unschädlichkeit von reinem Fuchsin und Magentaroth insbesondere durch die Untersuchungen von Eulenberg und Vohl dargethan worden ist, so scheint mir — zusammengehalten mit früheren Erfahrungen — die Antwort auf obige Frage nur dahin ausfallen zu können, dass die Säuren des Arsens in Verbindung mit den basischen Anilinderivaten, im Fuchsin also beispielsweise mit dem Rosanilin, wohl ungleich stärker giftig wirken müssen, als für sich oder in Verbindung mit anderen Basen. Zur Erklärung dürfte zu berücksichtigen sein, dass das Arsen durch Vermittlung dieser Farbstoffe in den innigsten und haftendsten Contact mit der animalischen Membran gelangt und so nicht nur allmälig auf das vollständigste resorbirt werden muss, sondern vorher auch in stärkster Weise seine local irritirenden Wirkungen ausüben kann.

Ich möchte die Klarstellung dieser Frage, auf deren nicht zu unterschätzende sanitätspolizeiliche Bedeutung oben hingewiesen worden ist, dem Studium der Herren Toxikologen und Aerzte empfohlen haben.

Chur, im November 1874.

Ueber Scammonium.

Von Aug. Hess aus Grossgrundlach bei Erlangen.*)

Der hygienisch wirksame Bestandtheil des Scammoniums ist ein Glycosid, Scammonin, wohl auch Jalapin, Convolvulin, Orizabin genannt, das im reinen Zustande eine spröde, farb- und geschmacklose Masse von eigenthümlichem, schwach süsslichem Geruche darstellt. Dasselbe ist in Weingeist und Aether vollkommen, in Chloroform trübe, in Terpentinöl und Glycerin nur wenig löslich. Es entspricht der empirischen Formel $C^{68}H^{56}O^{32}$ und geht mit Alkalien behandelt in Scammoninsäure, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht in Scammoniol über. Letzteres mit Alkalien digerirt verwandelt sich in Scammoniolsäure, die ebenso wie Scammoniol durch Einwirkung von Salzsäure die der Benzoësäure isomere Ipomsäure liefert. Das Scammon stammt von Convolvulus Scammonia L. einer hauptsächlich in Syrien, speciell bei Aleppo, sonst auch auf der südlichen Balkanhalbinsel, in der Krimm, im Kaukasus etc. wachsenden Pflanze, welche entweder ganz oder nur in den ca. 30 Centimeter langen Wurzelstücken in den Handel gebracht wird. Früher kamen auch Scammonsorten von anderen Arten derselben Familie aus Frankreich, Spanien und Aegypten auf den Markt, doch sind diese jetzt fast verdrängt.

Die Bestandtheile der Wurzel sind ausser Cellulose reichliche Mengen von oxalsaurem Kalk, Scammonin, Extraktivstoff, Zucker, Stärkemehl, Gerbsäure, welche Eisen violett färbt, Pflanzenschleim und minimale Spuren von Wachs. In drei verschiedenen Exemplaren, von denen No. I eine sehr schwache auf dem Querschnitt weisslich graue mit undeutlich erkennbaren Holzsträngen versehene Wurzel, No. II eine sehr schöne, 10 Centimeter dicke auf dem Querschnitt braune, No. III eine mittlere, 8 Centimeter dicke, auf dem Querschnitt bräunliche, mit deutlich erkennbaren, unregelmässig zerstreuten Holzbündeln ausgestattete Wurzel war, fand Verfasser

*) Auszug aus der gekrönten Preisarbeit der Hagen-Buchholzischen Stiftung vom Jahre 1873/74 von J. Geissler.

	In Wasser löslich	davon in Weingeist löslich	unlöslich
I.	20,0 %	10,7 %	9,3 %
II.	27,4 %	12,3 %	15,1 %
III.	18,2 %	9,3 %	8,9 %.

	In Weingeist löslich	davon in Wasser lösl. oder damit mischbar	unlöslich
I.	17,7 %	13,2 %	4,5 %
II.	23,0 %	15,7 %	7,3 %
III.	21,4 %	12,1 %	9,3 %.

Das wässrige Extrakt war in dickflüssigem Zustande dunkelbraun, getrocknet schwarzbraun, schmeckte süsslich, hinterher adstringirend und reagirte schwach sauer. In Dosen von 1,5 g. dreimal in Abständen von je einer Stunde genommen, zeigte es keinerlei abführende Wirkung, sondern verursachte nur Leibschmerzen und Ansammlung von Gasen im Unterleib. Dampft man den weingeisthaltigen Wurzelauszug ein und wäscht mit Wasser gut aus, so hinterbleibt ein Gemisch, aus Scammonin, Gerbsäure und Farbstoffen bestehend, aus welchen man das reine Scammonin durch Behandeln mit Knochenkohle gewinnen kann. Es lieferten auf diese Weise

Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.
3,4 %	5,11 %	6,6 %

nahe zu reines Scammonin. Das Scammonium wird in der Türkei durch Anschneiden der Wurzelköpfe und Auffangen des ausfliessenden Saftes gewonnen; dies ist das erste, sehr reine, gerbsäurefreie Product, welches leider oft mit Mehl verfälscht wird. Durch Auskochen der angeschnittenen Wurzeln werden dann noch zwei weitere Producte gewonnen, welche eine Menge Schleim und Gerbsäure, aber wenig Scammon enthalten, und deshalb oft mit einer Abkochung von Euphorbiaarten versetzt sind. Drei Sorten aleppischen Scammons, von verschiedenen Häusern bezogen, zeigten in ihren äussern Eigenschaften grosse Uebereinstimmung. Mit Salzsäure übergossen, brausten zwei davon auf, die dritte nicht. Nach der Extraktion mittelst Weingeist blieb bei sämmtlichen Sorten ein mehr

oder minder schmutzig weisser Rückstand, welcher sich mit Jodlösung blau färbte; mit Wasser gekocht gelatinirten die Rückstände I und II vollständig, III trübte sich flockig und hinterliess beim Filtriren auf dem Filter einen unreinen durchsichtigen Kleister. Diese Rückstände hinterliessen beim Verbrennen 4,0 %, 4,5 % und 2, % Asche, hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk, Eisenoxydul und schwer verbrennlichen Kohletheilchen bestehend. An Weingeist gaben diese drei Sorten Scammon 45,0 %, 34,3 % und 53,0 % ab, alles Uebrige bestand also aus Verunreinigungen. Diese weingeistigen Scammonauszüge erwiesen sich als gerbsäurefrei, während in den weingeistigen Wurzelauszügen sich viel Gerbsäure fand; von dieser und den Schleimsubstanzen das Scammon zu befreien, dahin zielen die Pharmakopöevorschriften und meint Verfasser, dass sich schon durch Auflösen in Spiritus eine verhältnissmässige Reinigung erzielen lasse, da reines Scammon in der doppelten Menge Weingeist löslich ist, während die andern Substanzen sich meist schwerer lösen.

Es folgen jetzt eine Reihe officineller Vorschriften zur Darstellung des Scammons, die wir füglich übergehen können.

Der zur eigentlichen Untersuchung gelangenden Scammonsorten waren fünf und zwar:

1) Resin. Scammon. fusc. Pharm. Germ. von Gehe & Co. in Dresden, 50,0 = 2,5 Mark.

2) Resin. Scammon. alb. von denselben, aus dem officinellen Präparat mittelst Knochenkohle dargestellt; 20,0 = 1 Mark 40 Pfennige.

3) Resin. Scammon. Pharm. Germ. von Bengen & Co. in Hannover 50,0 = 3 Mk. 60 Pf.

4) Resin. Scammon. Pharm. Holland. durch Simons & Co. in Rotterdam aus einer dortigen Apotheke 20,0 = 4 Mk. 10 Pf.

5) Resin. Scammon. Pharm. Succic. ed. VII durch Bengen & Co. 20,0 = 4 Mk. 78 Pf.

Nr. 1 waren dunkelbraunrothe, spröde, auf der frischen Bruchfläche harzglänzende Stangen v. 1,142 spec. Gewichte, die zerrieben ein lockeres, erbsengrünes Pulver darstellten,

welches unter dem Mikroskop als aus glänzenden kupferrothen oder smaragdgrünen durchscheinenden glassplitterähnlichen Bruchstücken bestehend erschien. Ueber Schwefelsäure ausgetrocknet, verlor es 2,2 % Feuchtigkeit. Während das ursprüngliche Scammon schon bei 30° C. angefangen hatte sich zu erweichen, schmolz dieses ausgetrocknete Präparat bei 200° C. zu einer leichtflüssigen Masse, welche schon bei 80° C. wieder fest wurde. Dies Scammon zerrieben und mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet ballte zusammen und liess sich zu einer conformen Masse verarbeiten. Mit gleichen Theilen Gi. arabic. und Wasser gemischt, gab es eine Emulsion, die grösseren Wasserzusatz vertrug. Auch in Kuhmilch blieb es, ohne die Farbe derselben zu ändern, ziemlich gut suspendirt. In neun Theilen kalten Weingeist löste es sich mit bräunlicher Farbe und schwach saurer Reaction, welche Lösung mit Eisenchlorid versetzt eine braunviolette Färbung annahm und nach längerem Stehen einen schwach flockigen Niederschlag absetzte. In Kalilauge löste es sich fast in jedem Verhältniss mit dunklerer Farbe, mit concentrirter Schwefelsäure bildete es eine anfangs bräunliche, dann rubinrothe und zuletzt dunkelbraunrothe Flüssigkeit. In weingeistiger Lösung mit Bleiessig gefällt resultirten, nach Quercetannin berechnet, 8,7 % unreine Gerbsäure.

Nr. 2 stellte weissliche, undurchsichtige, sehr spröde, charakteristisch nach Scammon riechende Stangen, welche Lackhärte besassen, dar; ihr specifisches Gewicht betrug 1,107 — 1,112. In dünnen Lagen war dieses Scammon farblos durchscheinend, in dickeren schön bernsteingelb, zwischen den Zähnen knirschte es, erweichte dann und hinterliess, sich nach und nach im Munde auflösend, am Gaumen einen schwachen Kitzel. Es liess sich schwierig pulvern, erst nach dem Austrocknen, wobei es 4,5 % Feuchtigkeit verlor, ging dies leichter. Unter dem Mikroskop bildete das wasserhaltende Präparat muschelige und splitterige Bruchstücke, während das wasserfreie selbst unter den stärksten Vergrösserungen nur als amorphes Pulver erschien, dasselbe war der Fall bei 20,0 g., welche Verfasser von Gehe & Co. zum Zwecke

dieser Arbeit gratis erhielt. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Scammons war ähnlich wie bei Nr. 1, das wasserfreie schmolz bei 120° C.

In Kuhmilch war es als feines Pulver leicht suspendirbar und beeinträchtigte anfangs den Geschmack kaum, erst später hinterliess es einen eigenthümlichen Reiz im Halse. Mit Gi. arabic. gab es eine schmutzigweisse Emulsion. Es war leicht löslich in Weingeist, Aether und Aetzalkalien, weniger löslich in Glycerin und Terpentinöl. Die concentrirte weingeistige Lösung (1 : 4) war farblos und wurde von Eisenchlorid hellbraun gefärbt, ein Niederschlag zeigte sich selbst nach längerem Stehen nicht. Concentrirte Schwefelsäure färbte sich über dem feinen Pulver erst madeirabraun, später, bei vollkommener Lösung, ging die Farbe in rubinroth und zuletzt in dunkelroth bis schwarzbraun über. Die frische Schnittfläche einer Kartoffel mit der weingeistigen Lösung befeuchtet, erlitt keinerlei Farbenveränderung. Neutrales, sowie basisch essigsaures Bleioxyd brachten erst nach längerem Stehen einen flockigen Niederschlag hervor, welcher getrocknet ein hellbräunliches Pulver ergab, das ohngefähr 0,8 % pro Mille Schleimstoffen entsprach. Dies war die einzige Verunreinigung dieses Scammons.

Nr. 3 waren aussen grünlich grau bestäubte, innen röthlichbraune, harzglänzende, auf den Bruchflächen kantendurchscheinende, gerollte Stangen von 1,2 — 1,8 cm. Dicke und 20,0 Gewicht, welche eigenthümlich, der Resina jalap. e stipitibus nicht unähnlich rochen und beim Kauen anfangs zwischen den Zähnen knirschten, dann aber sich mit schwach süsslichem Geschmack erweichten. Mit Wasser befeuchtet waren sie knetbar, ihr spec. Gewicht schwankte zwischen 1,104 — 1,110. Zerrieben stellten sie ein gelbgraues Pulver dar, das beim Trocknen 4,0 % an Gewicht verlor, unter dem Mikroskop weisse bis bernsteingelbe und smaragdgrüne Splitter zeigte und beim Erwärmen sich verhielt wie die übrigen Sorten. In fünf Theilen Weingeist löste es sich mit klarer, braungrünlicher Farbe, welche Lösung durch verdünntes Eisenchlorid hellbraun, durch officinelles hellbraunviolett

gefärbt wurde, destillirtes Wasser bewirkte hierin eine hellgrüne Trübung, Aetzkalilauge eine allmählige, hellbraune Ausscheidung. Bleiessig erzeugte einen Niederschlag, welcher ohngefähr 3,0 % Schleimstoffen mit sehr wenig Gerbsäure entsprach. Concentrirte Salpetersäure färbte das Pulver anfangs charakteristisch grünlich, dann dunkelbraun und löste es zuletzt unter Abscheidung eines röthlichen, fettigen Körpers und Entwicklung nitröser Dämpfe zum Theil auf, durch Neutralisation mit Ammoniak wurde das Glycosid wieder ausgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure färbte das Pulver rubin- bis dunkelroth.

Nr. 4 zeigte resedagrün bestäubte, gedrehte Stangen von 6 cm. Dicke, welche auf dem muscheligen Bruche schwarzbraun, harzglänzend, fein porös, in dünnen Splittern kantendurchscheinend, von eigenthümlichem Geruche und dem Geschmack der vorigen Sorten waren. Sie gaben ein gelbbraunes Pulver, das über Schwefelsäure 5,4 % Feuchtigkeit verlor, das specifische Gewicht 1,12 hatte und unter dem Mikroskop sowohl weisse als rothe und smaragdgrüne splitterige Bruchstücke zeigte. Es erweichte zwischen 60 und 70° C., schmolz bei 120° C. zu einer dickflüssigen, bei 210° C. zu einer dünnflüssigen Masse, die noch stärker erhitzt unter Ausscheidung angenehm säuerlich riechender, entzündbarer Dämpfe bei 250° C. anfing zu verkohlen; die Kohle war glänzend schwarz, porös und schwer verbrennlich und hinterliess 0,2 % Asche. Es löste sich in zwölf Theilen Weingeist mit hellbrauner Farbe, welche Lösung durch verdünntes Eisenchlorid braunviolett, durch officinelles schwarzviolett gefärbt und getrübt wurde, ebenso verursachte die vierfache Menge destillirten Wassers hierin eine graugrüne Trübung. Durch Bleiessig entstand ein Niederschlag, welcher 8,8 % Schleimstoffen und Gerbsäure entsprach.

Nr. 5 waren 2 — 7 Millimeter dicke, unregelmässige, spröde Bruchstücke von rindenähnlichem Aeussern und süsslichem, melasseähnlichem Geruche, welche zwischen den Zähnen anfangs splitterten, dann erweichten und fest klebten und im Halse schwach kratzten. Zerrieben gaben sie ein grünlich

weisses Pulver, das mit Wasser zusammenballte und sich dann zwischen den Fingern kneten liess. Mit Gummi lieferte das Pulver eine grauweisse Emulsion, in Milch, Samen- und Oelmulsionen war es suspendirbar. Beim Schmelzen verhielt es sich wie Nr. 2; sein specifisches Gewicht betrug ohngefähr 1,16, über Schwefelsäure verlor es ohngefähr 4,3 % Feuchtigkeit. Es löste sich leicht in Aether, ebenso in fünf Theilen Alkohol zu einer fast farblosen Flüssigkeit, welche mit Eisenchloridlösung sich braun färbte, worin dann Aetzkali einen dunkelbraunen Niederschlag hervorbrachte. Durch Bleiessig entstand sofort ein weisslicher käsiger Niederschlag, welcher ohngefähr 4,2 % Schleimstoffen entsprach. Das reinste Scammonin war also das mittelst Knochenkohle gereinigte, welches gerbsäurefrei war und nur 0,8 % pro Mille Schleimstoffe enthielt. Ebenfalls ohne Gerbsäure war das schwedische, dessen Schleimsubstanzen aber noch 4,2 % betrugen. Nr. 3 besass zwar nur 3 % Schleimsubstanzen, jedoch schon Spuren von Gerbsäure. Nr. 1 und 4 enthielten ausser ziemlich vielen Schleimstoffen noch merkliche Quantitäten Gerbsäure. Ein bedeutendes Moment für die Reinheit des Scammonins ist auch die Löslichkeit in Alkohol, wie man daraus ersieht, dass sich Nummer zwei in vier, Nummer drei und fünf in je fünf, Nummer eins in neun und Nummer vier in zwölf Theilen kalten Alkohol löste. Würde man die verschiedenen Producte mit ihrer vierfachen Menge kalten Alkohols behandeln, so liessen sich, besonders wenn man noch mit Knochenkohle reinigte, gute und vor Allem gleichmässige Präparate erzielen, die nicht, wie die beiden nach gleicher Vorschrift bereiteten Nummern eins und drei schon in Bezug auf Löslichkeit so sehr differirten.

Auf den thierischen Organismus wirkt das Scammonium ähnlich wie Gummi gutti und Resina jalapae, zwischen denen es steht, da 0,06 Gummi gutti, 0,3 Scammon und 0,5 Resina jalapae ohngefähr die gleiche Wirkung haben. Eine Gabe von 0,3 g. obiger fünf Sorten, welche in Bezug auf Wirksamkeit kaum differirten, bewirkte in zehn bis fünfzehn Minuten eine Harnentleerung, in dreiviertel Stunden unter geringen

Leibschmerzen eine dünne Fäcesentleerung, der nach ein halb resp. ein einhalb Stunden eine zweite und dritte folgten. Dreimal in Dosen von 0,05 g. innerhalb drei Stunden genommen erfolgten nach der dritten Dosis dieselben Wirkungen. Ein Gramm auf einmal genommen bewirkte nur heftigere Leibschmerzen und rascheres Aufeinanderfolgen der Stuhlgänge, hinterliess aber bedeutende, über acht Tage anhaltende Trägheit des untern Darmkanals, gleichzeitig trat auch eine Magenschleimhautentzündung, welche Appetitlosigkeit und Kopfschmerzen im Gefolge hatte, hinzu. Vor dem Jalapenharz hat das Scammon den angenehmen Geruch und Geschmack, so wie die geringeren Leibschmerzen, welche es verursacht, voraus, auch besitzt es bedeutend weniger brechenerregende Eigenschaften.

Verfasser giebt hierauf eine Anzahl bekannter und zweckmässiger Receptformeln zur Verordnung des Scammoniums.

Beide Sorten des Scammons differiren also durch ihren Gerbsäuregehalt, indem das aus Scammonium erhaltene gerbsäurefrei, das aus der Wurzel bereitete gerbsäurehaltig ist, doch steht dieser Gerbsäuregehalt in gar keinem Verhältniss zur drastischen Wirkung des Präparats und lässt sich ausserdem leicht durch Knochenkohle entfernen, so dass beide Scammoniumsorten als fast vollkommen gleich zu betrachten sind. Der Preis jedoch differirt sehr, indem das schwedische fast dreimal so theuer ist, als das nach der Pharmacopoea Germ. bereitete. Verfasser empfiehlt das Scammon vor dem Jalapenharze auch wegen seiner grösseren Billigkeit, da die von ihm gezahlten Preise jedenfalls keine Normalpreise seien, auch bei grösserer Nachfrage, wohl noch ein weiteres Sinken derselben zu erwarten sei.

Zum Morphinnachweis.

Von Dr. Aug. Husemann, Professor in Chur.

In seiner kürzlich herausgegebenen „chemischen Toxikologie“ sagt Prof. Friedr. Mohr beim „Morphin,“ dass die von mir angegebene Morphinprobe, welche darin bestehe, „dass man das Morphin mit concentr. Schwefelsäure übergiesse und dann Salpetersäure hinzufüge, worauf eine rothe Färbung entstehe,“ nichts beweise. In der That würde die Probe, wenn man sie in der von Mohr angeführten Weise ausführen wollte, gar nichts beweisen; denn man erhielte gar nicht einmal eine rothe Färbung, sondern eine höchst uncharakteristische Missfarbe. Dagegen beweist diese Angabe Mohr's, dass er das punctum saliens meiner Probe völlig übersehen hat, sie also auch niemals ausgeführt haben kann, was allerdings für die Zuverlässigkeit seiner kritischen Urtheile etwas bedenklich ist.

Die eben so charakteristische als im höchsten Grade empfindliche Probe besteht*) nämlich darin, dass Morphin oder ein Salz desselben, wenn es 12 — 15 Stunden mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gewesen, oder eine halbe Stunde lang damit auf 100 °, oder einige Augenblicke auf etwa 150 ° erhitzt gewesen ist, in der, falls erhitzt wurde, wieder erkalteten Lösung sowohl mit einem Tröpfchen Salpetersäure, als auch mit kleinen Mengen von Salpeter, oder von chlorsaurem Kali, oder von Chlorwasser, oder von gelöstem unterchlorigsauren Natron, oder von Eisenchlorid eine prächtige blau- bis rothviolette Färbung erzeugt, die bald in ein dunkles Blutroth übergeht und dann allmählig verblasst. Es ist also nicht das Morphin selbst, sondern ein durch Einwirkung der conc. Schwefelsäure daraus sich erzeugendes Umwandlungsproduct desselben, welches mit den genannten Reagentien die Farbenreaction hervorbringt. Die Empfindlichkeit der Probe ist so gross, dass $^1/_{100}$ Millig. Mor-

*) Man vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 128. S. 305.

phin, in einigen Tropfen Schwefelsäure gelöst und in der angegebenen Weise weiter behandelt, noch deutliche Rosafärbung erzeugt.

Allerdings ist die Probe von Fröhde, welche auf der violetten Färbung beruht, die Morphin und seine Salze beim Zusammentreffen mit einer Lösung von molybdänsaurem Natron in concentr. Schwefelsäure hervorbringen, nach Dragendorff's Versuchen noch etwas empfindlicher, da sie die Erkennung von nur $^1/_{200}$ Millig. Morphin gestatten soll. Von grösserer Beweiskraft ist aber ganz gewiss die von mir empfohlene Reaction, da mir kein Stoff bekannt ist, der nur unter den angegebenen Bedingungen mit Salpetersäure und den übrigen namhaft gemachten Oxydationsmitteln die gleiche Färbung erzeugt, während mit dem Fröhde'schen Reagens auch Papaverin, Salicin, Populin, Phloridzin und andere Pflanzenstoffe ganz ähnliche Färbungen wie das Morphin veranlassen. Dazu kommt, dass auch bei Gegenwart färbender organischer Materien, die ja in solchen Fällen, wo man das Morphin aus organischen Massen zu isoliren hat, nur äusserst schwierig ganz zu beseitigen sind, meine Probe ganz unzweideutige Resultate giebt, wenn man an Stelle der Salpetersäure die chlorhaltigen Oxydationsmittel als Reagentien benutzt.

Erwägt man nun, dass von allen übrigen Morphinproben lediglich die Eisenchloridprobe charakteristisch genannt werden kann, diese aber eine so geringe Empfindlichkeit besitzt, dass sie bei forensischen Untersuchungen den Chemiker in den meisten Fällen im Stich lassen wird, so wird man einräumen müssen, dass Mohr der forensischen Chemie, indem er eine zur Erkennung des toxikologisch so wichtigen Morphins höchst brauchbare Methode zu discreditiren sucht, einen sehr zweifelhaften Dienst geleistet hat.

Chur, November 1874.

Chemische Untersuchung der Luft in Wohnzimmern mit arsenikhaltigen Tapeten.

Von Dr. N. F. Hamberg in Stockholm.

(Nach einem Separatabdrucke aus dem Nordisk med. Arkiv mitgetheilt von Prof. Th. Husemann in Göttingen.)

Die schädliche Wirkung arsenikhaltiger Tapeten in hygieinischer Hinsicht ist durch mannigfaltige, von Aerzten in beinah allen civilisirten Ländern beobachtete, sowohl chronische als acute Krankheitsfälle, welche in Folge von Aufenthalt in Wohnungen vorkamen, deren Wände mit derartigen Tapeten bekleidet oder mit arsenikhaltigen Farben bemalt waren, constatirt. Die Ursache der schädlichen Wirkung wird jedoch ganz verschieden erklärt.

Mehrere Fachmänner (Bunsen, Pettenkofer, Taylor) glauben, dass es ausschliesslich pulverförmige Theile von Tapeten sind, welche in der Luft schwebend in die Respirations- und Digestionsorgane eingeführt werden und dass es also nur Tapeten mit lose darauf sitzenden Farbstoffen, s. g. Wasserfarben wären, welche der Gesundheit schaden können, während dagegen in Zimmern, wo die Tapete gefirnisst oder die Wand mit Oel bemalt war, irgend eine Gefahr nicht vorhanden sei. Aber da Krankheitsfälle auch in solchen Zimmern vorkamen, welche mit Oel gemalt oder gefirnisst, oder wo die arsenikhaltigen Tapeten mit einer oder mehreren andern vollkommen arsenikfreien Tapeten überklebt waren, wird man veranlasst anzunehmen, dass es nicht nur in die Luft aufgenommene arsenikhaltige Farbstoffe sind, welche die schädliche Wirkung ausüben, sondern dass irgend eine gasförmige Arsenikverbindung in derartigen Räumen gebildet wird und dort in der Luft sich vermischt. Die Beschaffenheit der gasförmigen Arsenikverbindung ist verschieden angegeben, einige Gelehrte haben angenommen, dass es Arsenwasserstoff sei, andere dagegen Kakodyl oder besser Kakodyloxyd (Alkarsin), Wittstein glaubt, dass es freier Arsenik in Gasform sei. Dass Staub von arsenikhaltigen Tapeten schädliche Wirkung ausübt, wird von beinah Allen angenommen. Eine Ausnahme

davon machen höchst Wenige, z. B. Baer. Die Versuche, welche von Chemikern angestellt wurden, um zu entdecken, in wie weit arsenikhaltige Gase in der Luft von Wohnungen mit Arseniktapeten sich finden oder nicht, sind in vollkommen entgegengesetzter Richtung ausgefallen, ein Theil bejahend, ein anderer verneinend, so dass diese giftigen gasförmigen Stoffe von einigen Fachmännern angenommen, von andern wieder negirt werden.

Ehe ich die von mir ausgeführten Untersuchungen beschreibe, dürfte es passend sein, einen kurzen Auszug des Hauptsächlichsten, was während dieser letzten drei Decennien zur Erörterung und Beantwortung der Frage geschehen ist, zu geben.

1838 theilt L. Gmelin in der Carlsbader Zeitung für Nov. mit, dass Personen in Folge von Aufenthalt in Zimmern mit arkenikhaltigen Tapeten erkrankt seien.

1846 führt v. Basedow in Merseburg in seiner Abhandlung „Arsenikdunst in Wohnzimmern“ (Pr. Ver. Zeit. Nr. 10. 1846) an: Die schönen grünen Farben von arseniksaurem Kupferoxyd oder essigsaurem und arseniksaurem Kupferoxyd (Scheelesgrün und Schweinfurtergrün) sind bei Anwendung zum Tapezieren von Wohnzimmern einer Zersetzung unterworfen, so dass sie flüchtige Arsenikverbindungen ausdunsten, welche schlecht riechen und bei fortgesetzter Einathmung die Krankheit zu Wege bringen. Basedow erwähnt ferner, dass ungeachtet der grössten Reinlichkeit bei einer gewissen Familie ein zwiebelartiger Geruch in der Wohnung bemerkbar war; am deutlichsten trat dieser Geruch in einer Ecke des Zimmers auf, wo die Wand feucht und die grüne Tapete verwittert war. Der Geruch glich dem, welcher bisweilen in Schränken, wo man ausgestopfte, mit Arsenikseife conservirte Vögel bewahrt, bemerkbar ist. Der Geruch wurde nicht von den Bewohnern, wohl aber von den Besuchenden wahrgenommen. Die Tapetenfarben wurden bei der Untersuchung stark arsenikhaltig befunden. B. glaubt, dass der Geruch vom Kakodyloxyd herrühre und sagt, dass die, welche ihn kennen lernen wollen, nur eine Lösung von essigsaurem

Kali zusammen mit etwas weissem Arsenik einzukochen brauchen. B. führt auch mehrere Krankheitsgeschichten an. Im Allgemeinen litten die Kranken an Kopfschmerz, Schwindel, Luftröhrenentzündung, Heiserkeit, Husten, Dysenterie, rheumatische Affectionen, ebenso an Abmagerung, Mattigkeit, Neuralgie, Parese, Exanthemen. Ein vorher ganz gesundes Kind starb an Phtisis trachealis und abdominalis tuberculosa, nachdem es ein Zimmer mit Arseniktapeten bewohnte. Die übrigen Kranken erlangten ihre Gesundheit wieder, als sie arsenikfreie Wohnungen bezogen.

Basedows Beobachtungen wurden von der Behörde in Preussen den Kreisphysicis mitgetheilt, mit dem Ersuchen, sich darüber zu äussern. Von diesen hatten 8 derartige Beobachtungen nicht gemacht, 8 dagegen hatten dieselben Erfahrungen wie v. Basedow, besonders Dr. Schmidt in Rossla. Er hatte verschiedene Male die in Frage stehende Ausdunstung von Tapeten und deren schädliche Wirkung bemerkt. S. hatte beinah dieselben Krankheitsphänomene wie v. B. beobachtet. Was den unangenehmen zwiebelartigen Geruch in den Wohnzimmern betraf, bemerkte S., dass er längere Zeit ausbleiben könne und sich plötzlich wieder einstelle, dass er auch in ganz trockenen Räumen vorhanden sei. S. glaubt, dass die von den Respirationsorganen ausgeathmete Feuchtigkeit hinreichend wäre, in Frage stehenden Geruch hervorzurufen, auch dass er bei starker Sonnenhitze entstände. Aus Veranlassung der oben erwähnten Beobachtungen wurde in Preussen 1848 das Verbot gegen Verkauf arsenikhaltiger Farben zu Tapeten und Wandanstrich bei Strafe von 5—50 Thalern erlassen.

1847 den 12. März enthielt die Göteborger Handels- und Seefahrtszeitung Nr. 59 einen Aufsatz über die gefährlichen Folgen, die Wohnzimmer mit grünen Tapeten zu bekleiden. Veranlasst durch diesen Aufsatz, liess das Justizkanzleramt durch den Director des technologischen Instituts drei in Stockholm verkaufte und benutzte Tapeten chemisch untersuchen und forderte ausserdem Gutachten vom Gesundheitscollegium und vom Prof. Berzelius über die in Rede

stehende Angelegenheit ein. Diese Gutachten wurden zur Kenntniss des Königs gebracht, welcher sich dadurch gemäss Königl. Schreibens vom 1. Jan. 1848 veranlasst fand, das Gutachten von Berzelius durch die Post- und Reichszeitung zur öffentlichen Kenntniss bringen zu lassen. Dasselbe findet sich in der Nr. vom 20. April 1848 und lautet folgendermassen:

In Veranlassung des vom Königl. Justizkanzlers an das Königl. Gesundheitscollegium abgegebene Promemoria, die Schädlichkeit gewisser zu Tapeten in letzterer Zeit viel angewendeter grüner Farben betreffend und die Massregeln, welche in Folge davon zu ergreifen sind, hat das Königl. Gesundheitscollegium eine Erklärung darüber gefordert, in wie weit durch Einmischung von Arsenik in grüne Farbe eine für die Gesundheit schädliche Ausdünstung zu befürchten sei und wie in diesem Falle, wenn kein Ausweg für dergleichen Farbenbereitung gefunden werden kann, solcher Ausdunstung vorzubeugen sei. Zur Antwort hierauf muss ich anführen, dass eine in letzterer Zeit entdeckte, besonders schöne grüne Farbe, genannt Schweinfurtergrün, Mittisgrün oder Kaisergrün und bisweilen mit einer Nuance in Farbton, Papageigrün, seit einigen Jahren allgemeiner zu gedruckten Tapeten benutzt wird, welche wegen ihrer schönen Farbentöne vielen Beifall gefunden hat. Diese Farbe besteht aus Kupferoxyd, Essigsäure und arseniger Säure; die letztgenannte so lose damit verbunden, dass sie durch Kochen mit Wasser z. Th. ausgezogen werden kann. Die Erfahrungen der letzten Jahre sowohl bei uns als in Deutschland und Frankreich scheinen bestätigt zu haben, dass wo Zimmer, in welchen Menschen sich täglich aufhalten, oder welche als Schlafzimmer benutzt werden, mit derartigen Tapeten bekleidet wurden, die Personen, welche in diesem Raume weilten, allmählig in einen krankhaften Zustand verfielen, dem Heilmittel nicht abhalfen, woran Alle mehr oder minder litten und welcher, nachdem die Tapeten durch andere ersetzt wurden, wieder verschwand. Man hat gefunden, dass Silbersachen, z. B. Toilettentaschen sich mit einer röthlichen dünnen Haut überzogen, welche nach

Abpoliren wieder von Neuem sich einstellte. Diese Angaben beruhen auf noch jungen Erfahrungen, doch scheint es nicht zweckmässig zu sein, noch weitere Beweise dafür zu sammeln, ohne die Aufmerksamkeit des Publikums darauf zu lenken.

Die schädlichen Einflüsse dieser Malerfarben beruhen nicht nur auf der Anwesenheit des Arseniks, sondern auch auf der der Essigsäure, welche eine besondere Geneigtheit haben, auf einander einzuwirken und flüchtige Verbindungen hervorzubringen, was von der Feuchtigkeit gesteigert wird, welche sich immer in Räumen findet, wo Menschen sich stets aufhalten, besonders wo der grösste Theil der innern Fläche des Zimmers die Abdunstungsfläche für das Product ist.

Die Tapete wird mit Wasserfarben gemalt oder gedruckt, in welchen dieses Spiel der Affinität unbehindert fortgeht. Malen mit diesen Farben in Oel könnten es wahrscheinlich verhindern, indem Oelfarben nicht von der Feuchtigkeit der Luft durchdrungen werden. Aber es wird dadurch das Tapezieren des Zimmers zu kostspielig.

Eine seitens des Königl. Collegiums zu treffende Massregel müsste darin bestehen, die Aufmerksamkeit des Publikums auf die Gesundheitsgefährlichkeit zu richten, welche die Benutzung von Tapeten, die mit Schweinfurtergrün oder ähnlichen, Kupferoxyd, Essigsäure und arsenige Säure enthaltenden Farben gefärbt sind, in Zimmern, wo Menschen täglich sich aufhalten, mit sich bringt. Es bezieht sich dieses nicht auf das sogenannte Scheele'sche Grün, welches eine sehr schöne grüne Farbe aus arseniger Säure und Kupferoxyd bildet, dagegen keine Essigsäure enthält.

Im Uebrigen will ich Königl. Collegium darauf aufmerksam machen, dass Schweinfurtergrün zu den heftigsten Giften gehört, welche nicht ohne Aufsicht im allgemeinen Handel verkauft werden sollen.

Stockholm, den 20. Mai 1847.

Jakob Berzelius.

In der Gaz. médicale, 13. Febr. 1847 S. 130 theilt Dr. Martin mit, dass 4 Pfund Scheele'sches Grün zu Oelmalereien

der Wände in einem niedrigen, feuchten Raume benutzt waren, und dass nach einigen Tagen ein fauler, höchst unbehaglicher Geruch bemerkt wurde. Wenn die Fenster geschlossen waren, wurden die, welche sich im Zimmer aufhielten, von Kopfschmerz, Asthma und andern Uebeln ergriffen. Nachdem die Arsenikfarbe abgekratzt war, verschwanden alle übeln Symptome bei den Bewohnern. Dr. Martin glaubt, dass die schädliche Einwirkung auf die Gesundheit von Arsenwasserstoff herrühre.

1847 im Augustheft der Hygieia theilt Dr. N. Berlin „toxikologische Notizen" mit, worin u. a. ein Aufsatz über „arsenikhaltige grüne Farben" vorkommt, in welchem Aufsatze an mehrere Krankheitsfälle erinnert wird, die auf arsenikhaltigen grünen Tapeten beruhten.

1847—1848 stellte Prof. L. Krahmer in Halle mehrere Versuche an, die den Zweck hatten, v. Basedow's Beobachtungen zu bekräftigen oder zu widerlegen. K. leitete die Luft mehrere Tage lang, auch mehrere Wochen hindurch über eine Mischung Schweinfurter Grün, Leimlösung und Kalkmilch. Nachdem die Luft in Berührung mit dieser Mischung gewesen war, wurde sie mittelst eines Aspirators durch das Kühlrohr geleitet, welche im Versuche a) spirituöse Kalihydratlösung, im Versuche b) Silberlösung enthielt; irgend welchen Arsenik konnte K. in diesen Lösungen nicht entdecken. Im Gefässe mit Schweinfurtergrün u. s. w. wurde kein zwiebelartiger Geruch wahrgenommen. K. stellte auch Versuche mit Luft aus einem Zimmer an, dessen Wände mit Schweinfurtergrün bestrichen waren. Dieser Versuch fiel auch verneinend aus, ungeachtet 500000 Cub.-Cm. Luft durch den Apparat geleitet wurden, welcher Salpetersäure enthielt. Der Staub aus dem Zimmer wurde auch aufgesammelt, es gelang jedoch nicht bei der Analyse Arsenik oder Kupfer zu finden. Veränderung der Zusammensetzung der Farben in Folge der Abdunstung des Arseniks konnte von K. auch nicht bemerkt werden; das Verhalten zwischen Arsenik und Kupfer war quantitativ gleich in der ursprünglichen und in der zum Versuche benutzten Farbe.

1849, den 4. Sept., führte Dr. A. G. Carlsson in der schwedischen ärztlichen Gesellschaft an, dass er schädliche Folgen von arsenikhaltigen Tapeten beobachtet habe und erinnert an das oben erwähnte Gutachten von Berzelius. Prof. Malmsten hatte dieselbe Erfahrung gemacht und nach Eintreten von Krankheitsfällen in seinem Wirkungskreise wurden an mehreren Stellen die arsenikhaltigen Tapeten entfernt. Nach einiger Discussion beschloss die Gesellschaft auf Vorschlag von Prof. M. Retzius in allgemein verbreiteten Zeitungen eine Notiz für das Publikum zu bringen, sowohl über die Gefahr derartiger Tapeten als über arsenikhaltiges Fliegengift.

1852 den 24. Mai wurden bei Zusammenkunft der med. wissenschaftlichen Gesellschaft in Berlin mehrere Vergiftungsfälle durch arsenikhaltige Tapeten mitgetheilt. Dr. Hoffmann erwähnte, dass in einer Familie von 5 Personen, welche ein Zimmer mit grünen Tapeten bewohnte, erst das jüngste Kind an Erbrechen, Schmerzen im Unterleibe und Diarrhoe erkrankte, dasselbe starb nach einigen Tagen. Ein anderes Kind wurde von Erbrechen und intermittirenden schmerzhaften Krampfanfällen ergriffen, die Mutter bekam einen sehr starken Schnupfen, die Schwiegermutter heftige Augenentzündung. Die Tapeten zeigten bei Untersuchung bedeutenden Arsenikgehalt. Nach dem Wechsel der Wohnung wurde die Kranke wieder hergestellt. H. glaubte, dass die Vergiftung durch staubfeine Theile von Tapetenfarben mechanisch in die Lungen eingeführt, verursacht sei. Ascherson theilte auch mehrere derartige Krankheitsfälle mit. Er glaubt, dass Bildung des Arsenwasserstoffs nicht anzunehmen sei, weil derselbe nicht so leicht entstehe. Dr. Reimer glaubt auch annehmen zu müssen, dass die giftige Farbe mechanisch in den Organismus übergeführt sei.

Dr. Hinds in Birmingham und Dr. Halley in London wurden selbst von der Krankheit ergriffen, als sie sich in einem Zimmer mit Arseniktapete aufhielten. Der zuerst Genannte erwähnt auch zwei Krankheitsfälle aus seiner Praxis; die Krankheitssymptome waren: Kopfschmerz, Mattigkeit,

Trockenheit und Hitze im Schlunde, Conjunctivitis etc. Alle diese Kranken wurden wieder hergestellt, nachdem sie aufhörten in den arsenikhaltigen Räumen zu wohnen.

Die Times vom 6. Januar 1858 erwähnt, dass Dr. Alfred Swaine Taylor in einem Gutachten für das „Select Comitee of the House of Lords" äussert, dass der grösste Theil des Arseniks, welcher in England angewendet wird, zu Fabrikation von Tapeten diene und er glaubt, dass es ungesund sei, sowohl in Zimmern mit derartigen Tapeten zu wohnen, als dieselben anzufertigen. Ein Farbenfabrikant, Herr A. E. Fletcher, bemerkte aus Veranlassung von Taylors Gutachten und von verschiedenen Aufsätzen in Zeitschriften, dass wenn irgend eine Abdunstung stattfände, die Intensität und Schönheit der Farbe vermindert würde, welches nicht der Fall sei, ausserdem behauptete er, dass die Arbeiter in Fabriken wo 2 Tonnen Schweinfurtergrün in der Woche fabricirt würden) sich einer guten Gesundheit erfreuten.

Dies streitet jedoch gegen die Erfahrung in verschiedenen andern Fabriken. Bouchardat (Annuaire de Thérapeutique 1846) sagt, dass Arbeiter, welche mit der genannten Farbe umgehen, ernstlichen Gesundheitsstörungen ausgesetzt sind. Mehrere andere Zeitschriften enthalten Aufsätze über Krankheitsfälle, sowohl in derartigen Fabriken, wie unter Arbeitern, welche sich mit Ankleben oder Herunternehmen arsenikhaltiger Tapeten beschäftigen. Prof. Malmsten hat beobachtet, dass bei derartigen Beschäftigungen die Arbeiter nicht selten von Stomatitis, Ekel, Erbrechen und Conjunctivitis ergriffen werden.

In England wurden von mehreren Chemikern Versuche mit Luft aus Zimmern mit grünen Arseniktapeten, z. B. von Dugald, Campbell und F. A. Abel, Director der chemischen Abtheilung des Kriegsdepartements, angestellt. Keiner von ihnen konnte Arsenik finden, weshalb sie, wie verschiedene Andere, die grünen Tapeten für unschädlich erklärten. Da auch viele Beispiele sich finden, dass Personen ohne Nachtheil Zimmer bewohnen, die mit in Frage stehenden arsenikhaltigen Tapeten bekleidet sind, veranlasste dies Manche anzu-

nehmen, dass die Tapeten nicht die Wirkungen verursachten, welche ihnen aufgebürdet wurden. Die Tapeten hatten auch, wie Taylor ausserdem bemerkt, eifrige Fürsprecher der zweiten Art, nemlich Verkäufer und Personen, welche ihre Räume mit diesen schönen Tapeten bekleideten.

Als ein entschiedener Gegner der Ansicht von der Giftigkeit arsengrüner Tapeten trat im Jahre 1861 W. Bär in seinem Buche „die Chemie des praktischen Lebens auf, ohne jedoch neue Gesichtspunkte oder Versuche beizubringen." Schon am 3. Sept. 1857 erliess das Polizeipräsidium in Berlin unter Berufung auf das Verbot vom 15. Mai 1850 eine Warnung des Publikums vor Anwendung arsenhaltiger Farben zu Tapeten und lenkte die Aufmerksamkeit darauf, dass die Arsenvergiftung vielleicht durch einen flüchtigen Stoff in der Ausdünstung bedingt sein könne. Dem Publikum wurde der Rath gegeben, vor dem Abkratzen der Wände dieselben mit Salzwasser zu befeuchten, weil bei trockenem Abkratzen eine grössere und unter Umständen tödtlich wirkende Menge Arsenik eingeathmet werden könne. Die Aerzte wurden ermuntert durch Rath und Aufklärungen die Anwendung von Arsenikkupferfarben zu vermindern zu suchen.

In das Jahr 1859 fällt die Veröffentlichung einer Arbeit von A. S. Taylor über arsenikhaltige Tapeten, worin er sich deutlich dahin ausspricht, dass deren schädliche Einwirkung von staubförmigen Theilen der Farbe, welche sich loslösen, herrühren. In ähnlicher Weise sprachen sich James Whitehead (1859) und Hassall (1860) aus.

Etwas früher (1857) fällt eine Beobachtung von Langendorff in Breslau über chronischen Arsenicismus in Folge von Arseniktapeten. Das Zimmer war sehr feucht, die Wände von Schimmel bedeckt und ein unangenehmer Geruch machte sich bemerkbar, welchen Langendorff auf Arsenwasserstoff bezieht.

In Beretning om Sundhedstilstanden och Medicinalforholdene i Norge 1856 — 1857, Kristiania 1860, kommen in einem Aufsatze von Dr. Danielssen fortdauernde Beobachtungen,

die schädlichen Wirkungen arsenikhaltiger Tapeten betreffend, vor.

Prof. C. Schmidt und Dr. E. Bretschneider fanden (1859), dass aus einer Mischung von Schweinfurtergrün, Roggenmehl und Wasser und von derselben Mischung mit fauligen Stoffen keine gasförmige Arsenikverbindung, auch kein Kakodyl sich entwickelte; sie schlossen aus ihren Versuchen, dass in feuchten Räumen Arseniktapeten nicht leicht durch giftige Ausdünstungen schaden können, wohl aber trockene Tapeten durch Farbenstaub, im Fall die Farbe nicht durch ein gutes Bindemittel fixirt ist.

Wittstein (Arch. d. Pharm. CLIV), Dr. Ballender in Manchester und Metcalff (Lancet 1860, Febr. u. Dec.), Oppenheimer (Verh. d. naturh. medic. Ver. Heidelberg 1859), Lorinser (Wien. med. Wochenschr. 43, 44, 1859), Dr. Müller in Augsburg (Wien. med. Woch. 1860) erwähnen Alle mehrere Krankheitsfälle durch arsenikhaltige Tapeten. Kletzinsky und Fabian schieden Arsenik und Kupfer aus Urin von Personen ab, welche sich in einem Zimmer mit arsenikhaltigen Tapeten aufhielten. H. Eulenberg in Cöln fand 1860 auch in rothen Tapeten nicht unbedeutenden Arsenikgehalt.

Was die Essigsäure und arseniksaures Kupferoxyd betrifft, so liest man im Dictionary of Chemistry by Henry Watts 1863, S. 376: „A great deal of needless alarm has lately been excited about the supposed deleterious effects of this pigment. It is extensively employed in staining wall-papers, and persons inhabiting rooms thus papered are said to have had their health seriously injured by the arsenical fumes evolved from it. Now it is utterly impossible, that arsenic should volatilize from such a compound at ordinary temperatures. It does not decompose at any temperature below redness. The only way, in which danger could arise from the use of paper stained with an arsenical colour is that particles of the compound might be brushed off in dusting the paper, and thus become mixed with the air of the apartment.“

Im Handbuche der Toxikologie von Dr. med. Th. Husemann und Dr. phil. A. Husemann 1862, S. 847 wird folgende Ansicht ausgesprochen: Da nun die Entstehung von Krankheiten durch die Einwirkung grüner Tapeten u. s. w. durch vielfache Beobachtungen völlig sicher gestellt ist (die von L. Krahmer dawider allerdings auf Grund von Versuchen, die in der Luft kein AsH^3 entdecken liessen, erhobene Opposition scheint uns nicht gerechtfertigt): so ist anzunehmen, dass es sich um pulverförmiges Arsen, das von den Wänden sich ablöst und in der Luft verstäubt, handelt. Diese Annahme hat durch wiederholte Untersuchungen von Fabian, Taylor und Kletzinsky ihre Bestätigung gefunden; jedoch müssen wir Krahmer beistimmen, dass es noch mannigfacher quantitativer Untersuchungen bedarf, um nachzuweisen, dass hinreichend Arsen verstäubt wird, um Krankheit hervorzubringen. Andrerseits scheint sich auch diese Theorie sehr wenig denjenigen Fällen anzubequemen, wo analoge Erkrankungen durch das Bewohnen von Zimmern entstanden sein sollen, in welchen der Arsen enthaltende Anstrich noch mit andern Materialien überstrichen und so vermuthlich dem directen Abstäuben entzogen war.

In „Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften," von Dr. Georg Dragendorff 1868, äussert er sich S. 46, in Betreff der Zimmer mit arsenikhaltigen Tapeten: Sind die Wände eines solchen Raumes auch zu gleicher Zeit feucht, so nimmt man oft einen unangenehmen, knoblauchartigen Geruch wahr, als dessen Ursache man durch chemische Zersetzung entstandenes Arsenwasserstoffgas bezeichnet. Letzteres soll unter Einfluss der Feuchtigkeit, des Kalkes der Wand und der organischen Substanzen, mit deren Hülfe die Farben fixirt werden (Leim, Gummi etc.) aus dem arsenigsauren Kupferoxyde entstehen. Den directen Nachweis, dass hier in der That Arsenwasserstoff die Ursache der Erkrankung sei, hat man vorläufig nicht führen können; auch das war bisher unmöglich, direct chemisch zu beweisen, dass eine flüchtige Arsenverbindung in der Luft vorhanden. Ob dort, wo auf einer Wand Scheele'sches Grün in Form von Oel-

farbe aufgetragen, von der Entstehung von Arsenwasserstoff gesprochen werden kann, muss ich dahingestellt sein lassen. Die mechanische Ablösung der Farbe ist hier nicht zu befürchten.

Im Handbuche der gerichtlichen Chemie von F. L. Sonnenschein 1869 wird S. 152 Folgendes erwähnt: In einem mit einer grünen Tapete tapezierten Zimmer starb ein Säugling unter den Erscheinungen einer Arsenik-Vergiftung. In den Windeln etc. fand ich unzweifelhafte Spuren von Arsenik. Es wurde nun nachgeforscht, auf welche Weise Arsenik in den Körper des in dem erwähnten Zimmer sich grösstentheils aufhaltenden Kindes gelangt sei. Zu dem Ende liess ich einen blank polirten, ganz reinen Tisch in die Stube stellen und verschloss dieselbe, so dass Niemand hinein gelangen konnte. Nach 8 Tagen untersuchte ich den Tisch mit Hülfe eines Vergrösserungsglases und fand auf demselben ausser dem gewöhnlichen Staube auch grüne Partikelchen. Der Tisch wurde nun mit schwedischem Filtrirpapier abgerieben und diese chemisch untersucht, wobei sehr deutliche Spuren Arsenik erhalten wurden.

In diesem Falle hatte sich also ein kleiner Theil der giftigen Farbe mechanisch, wahrscheinlich durch die verschiedene Ausdehnung der Wände und der Tapete selbst losgelöst und war so als sogenannter Sonnenstaub in die Luftströmungen der Stube gelangt. Aber es scheint, dass auch flüchtige chemische Verbindungen von nicht genau erforschter Zusammensetzung (Arsenikwasserstoff?) sich in den mit Scheelschem Grün bekleideten Zimmern entwickeln. Dieses habe ich durch folgendes Experiment zu beweisen versucht.

In einer feuchten Parterrestube, welche als Schlafzimmer benutzt wurde, erkrankte die betreffende Persönlichkeit unter Erscheinungen, welche auf den Einfluss von Arsenik hinzudeuten schienen. Die Tapete enthielt viel Arsenik. Es wurde nun ein Aspirator in dem betreffenden Raume aufgestellt, der die darin befindliche Luft, nachdem sie durch eine Waschflasche gegangen war, durch ein schwerschmelzbares Glasrohr zog, welches an einer Stelle geglüht wurde. Nach einem

mehrstündigen Erhitzen schied sich in der Röhre ein deutlicher Arsenikspiegel ab. Es gelang mir nicht, die Natur der flüchtigen Arsenikverbindung genau festzustellen.

1871 den 13. Oct. theilte Dr. Fredr. Björnström in dem ärztlichen Vereine zu Upsala einige Fälle von chronischer Arsenikvergiftung durch Tapeten mit. Der eine Fall, der B. selbst berührte, bestand in einem mehrere Male recidivirenden Fieber; die giftigen, stark arsenikhaltigen Tapeten waren mit unschädlichen überklebt. Während der Discussion bemerkte Prof. Almén, dass diejenigen, welche die Möglichkeit dieser Art Arsenikvergiftung bezweifeln u. a. anführen, dass Arsenik in kleinen Dosen nicht so gefährlich ist und führen als Exempel die Arsenikesser in Steyermark an, obgleich ein noch besseres Beispiel in dem Arseniktrinken in Whitbeck in Westcumberland gefunden wird, wo die Einwohner das stark arsenikhaltige Wasser zu allen Speisebereitungen benutzen und dabei ein hohes Alter erreichen, auch fremde Eisenbahnarbeiter gewöhnen sich bald an dieses Wasser (Husemann, Toxikologie S. 122).

Im Pharmaceutical Journ. 21. Ser. Vol. 11, 1861, S. 87 wird ferner erwähnt, dass Enten nicht leben können, wenn sie bei Whitbeck gehalten werden und während die Forellen in kleinen Bächen in der Nachbarschaft in grossen Mengen vorhanden sind, findet sich nicht ein Fisch in den arsenikhaltigen Flüssen.

1872, den 6. Februar zeigte Jäderholm in der schwedischen ärztlichen Gesellschaft eine arsenikhaltige graue Tapete vor, deren Farbenlager hauptsächlich aus arseniksaurem und kohlensaurem Kalk, nebst Eisenverbindungen und einigen organischen Stoffen bestand. Die Tapeten waren zur Untersuchung von Generaldirector N. J. Berlin überliefert, welcher vermuthete, dass die graue Masse ein bei Fabrikation von Arsenikfarben erhaltener Abfall sei. Während der Discussion über den Stoff äusserte Tholander sich skeptisch und richtete die Aufmerksamkeit darauf, dass verschiedene Chemiker die arsenikhaltigen Tapeten nicht für schädlich ansehen.

Bruzelius, Kjellberg und Malmsten theilten Krankheitsfälle mit, welche alle durch Entfernung der Tapeten geheilt wurden. Prof. Malmsten glaubt, dass es sich mit Arsenik wie mit andern Mineralgiften verhält, dass gewisse Personen äusserst empfindlich gegen das Gift, andere dagegen mehr oder minder refractair sind, woraus sich erklärt, dass eine Person ohne Unbequemlichkeit jahrelang mit grünen, giftigen Tapeten in Berührung kommen, während eine andere sehr schnell und nach einem ganz kurzen Aufenthalte in demselben Zimmer vom Gifte afficirt werde.

Grähs theilte einen Fall mit, wo sehr ernstliche Vergiftungssymptome in einem Zimmer vorkamen, wo die giftigen Tapeten mit andern überkleidet waren.

Jäderholm und v. Düben meinten, dass alzu viele Fälle für die Möglichkeit chronischer Vergiftung sprächen.

1873, den 14. Jan. theilte Prof. v. Düben in der schwedischen ärztlichen Gesellschaft in Kürze den Inhalt eines in der Zeitschrift für Biologie, Bd. VIII veröffentlichten Aufsatzes von Prof. H. Fleck in Dresden mit. F. glaubt den Schlusssatz aus seinen während längerer Zeit ausgeführten Experimenten ziehen zu können, dass wo Schweinfurtergrün in Tapeten vorgefunden wird, nicht nur Arsenikstaub als mechanische Einmischung in der Atmosphäre des Zimmers sich findet, sondern auch in Gasform Arsenwasserstoff, welcher ein Zersetzungsproduct der freien arsenigen Säure in Farben ausmacht. Diese Zersetzung wird vorzugsweise durch Einwirkung der verschiedenen Binde- und Kleisterstoffe bedingt, welche bei Aufkleben der Tapeten angewendet werden, ebenso durch den fortgesetzten Einfluss der Feuchtigkeit des Zimmers. F. glaubt, dass dasselbe Verhalten mit arsenikhaltigen Anilinfarben stattfindet. Bruzelius erinnerte an eine früher von ihm citirte Aeusserung von Prof. Strecker, nemlich dass Vergiftung mittelst Tapeten wahrscheinlich auf einer durch Kleisterstoffe zu Stande kommenden Veränderung beruhten, aber dass dessen Entwicklung noch unbekannt wäre.

Die ärztliche Gesellschaft beschloss, dass ein Ref. von Prof. Flecks Aufsatze in die Zeitschrift aufgenommen werden

sollte, und im Januarhefte 1873 der Hygiea wurde S. 43 der Aufsatz von Jäderholm referirt. Fleck schloss Schweinfurter Grün oder reine arsenige Säure zusammen mit organischen Bindemitteln, Leim oder Kleister, in grosse wohlgeschlossene Glasglocken ein und untersuchte nach einiger Zeit die Luft in derselben, die immer ein Gas enthielt, welches sich im Marsh'schen Apparate arsenikhaltig zeigte und in seinem Verhalten zur Silberlösung Arsenwasserstoff zu sein schien. Wenn keine organischen Stoffe vorhanden waren, fiel das Experiment ganz und gar negativ aus. Fleck zog also aus seinen Versuchen mit Schweinfurtergrün und Leim einen Schlusssatz, demjenigen ganz entgegengesetzt, welchen Prof. L. Krahmer in Halle aus den seinigen zog. Schliesslich dürfte noch angeführt werden, dass nicht nur Menschen, sondern auch Thiere durch Arseniktapeten vergiftet werden.

Im Bericht über die Thierarzneiwissenschaft von Prof. Falke in Jena 1857—1858 wurde unter Nr. 86 in Haubner's Bericht (1857) mitgetheilt, dass 7 Stück Rindvieh durch grüne Tapeten vergiftet wurden und dass 5 von ihnen in Folge davon starben. In Prof. Falkes Bericht 1859—1860 wurde unter 86d eine Mittheilung von Schwarz erwähnt, dass weitere Vergiftungen zweier Kühe durch grüne Tapeten vorkamen, welche nach dem Neutapezieren einiger Zimmer als Streumittel benutzt wurden. Im Berichte 1862—1863 wird unter 49 folgende Vergiftung berichtet: Eine Stallwand wurde neu mit Kalk getüncht, zu dessen Bereitung Sand aus einer nahbelegenen Arsenikfabrik genommen wurde. Bevor der Raum vollständig ausgetrocknet war, wurden 5 Stück Rindvieh eingestellt, die an den Wänden leckten, wonach sie alle erkrankten, zwei von ihnen in solchem Grade, dass sie geschlachtet werden mussten, die übrigen genasen nach mehrwöchentlicher Krankheit. Mangelnde Esslust, Durst, Durchfall und Abmagerung waren die hauptsächlichsten Symptome. Ein Hund und eine Katze erkrankten, nachdem sie das Fleisch der geschlachteten Thiere verzehrt hatten. Der Hund genas nach heftigem Erbrechen, die Katze starb.

Die Reihe von Krankheitsbeobachtungen, welche oben angeführt wurden, dürfte mehr als hinreichend sein, die schädliche Einwirkung arsenikhaltiger Tapeten auf die Gesundheit zu erweisen; die Gefährlichkeit des Tapetenstaubes dürfte auch nicht mit Grund bezweifelt werden können. Dagegen sind die Versuche, welche von Chemikern angestellt wurden, in wie weit gasförmige Ausdunstung aus Tapeten stattfindet einander so widersprechend, dass man Veranlassung hat, mit Bunsen darin übereinzustimmen, dass Bildung gasförmiger Arsenikverbindung nicht hinreichend bewiesen worden ist.

Meinerseits muss ich bekennen, dass ich bis vor kurzer Zeit zu der Zahl der Skeptiker gehörte und lange darauf bedacht war, selbst Versuche anzustellen. Die von Prof. Fleck in Glasglocken ausgeführten Experimente spornten mich ferner dazu an, Versuche im Zimmer auszuführen und um diese Versuche ausführen zu können, dachte ich zu diesem Zwecke ein Zimmer mit arsenikhaltigen Tapeten bekleiden zu lassen. Es ist nicht zu verwundern, dass ich mit Freuden bemerkte, dass in einer von mir vergangenen Sommer am Salzsee gemietheten Sommerwohnung 2 Zimmer mit stark arsenikhaltigen Tapeten, deren Farbe Schweinfurtergrün glich, versehen waren.

Eins von diesen Zimmern (ein Vorgemach) war besonders passend zum Versuchszimmer und ich beschloss sogleich Untersuchungen der Luft vorzunehmen und einen zu diesem Zwecke passenden Apparat aufzustellen. Der Versuchsraum war ein grosses Zimmer mit zwei nach Westen gehenden Fenstern und trockenen Wänden. Das Tapezieren war angeblich vor 20—30 Jahren geschehen und hatten die Vermiether desselben weder bei sich noch bei Andern jemals Erscheinungen bemerkt, welche auf die grünen Tapeten zurückgeführt werden konnten.

Der von mir benutzte Apparat bestand aus einem System von verschiedenen Röhren, welches an der Mitte der Wand dem Fenster gegenüber aufgehängt wurde. Die erste U förmig gekrümmte Röhre (A) enthielt nur Luft und hatte den Zweck, den Staub möglichst aufzusammeln. 3 weitere Röhren (B, C

und D) enthielten Baumwolle, durch welche die Luft filtrirt werden sollte, um so vollständig staubfrei in 2 Kugelrohre (E und F) zu gelangen, welche Silberlösung (1 Th. Silbernitrat auf 40 Th. Wasser) enthielten. Es schloss sich daran eine weitere Röhre (G), welche nur Luft enthielt und zu dem Zwecke angebracht war, die mit dem Luftstrom aus den Kugelröhren etwa entführte Silberlösung aufzunehmen. Die Röhre (G) wurde nun durch eine lange Glasröhre mit einer auf den Erdboden gestellten 3halsigen Woulf'schen Flasche (H) in Verbindung gesetzt. Von letzterer standen die Seitenhälse mittelst langer Kautschukschläuche mit 2 Gasometern (J und K) in Verbindung, welche wechselweise als Aspirator wirkten und zwar auf die Weise, dass wenn K mit Wasser gefüllt auf den Tisch gestellt wurde, der Inhalt in K durch die Ablaufsröhre allmählig in den auf dem Boden stehenden Gasometer J, welcher nur Luft enthielt, lief; wenn J mit Wasser von K, welcher nur Luft enthielt, gefüllt war, wurde J auf den Tisch gehoben und K darunter gestellt, um seinerseits nun das Wasser von J entgegenzunehmen. Wenn der Apparat im Gange war, wurde natürlich die Verbindung des auf dem Boden stehenden Gasometers mit der Woulf'schen Flasche H unterbrochen. Die Gasometer J und K fassten 15 Liter, ihre untere Oeffnung war mit einem durchbohrten Korke versehen, worin ein gebogenes Glasrohr mit daran steckendem, kurzem Kautschukschlauche sass, welcher durch einen Quetschhahn geöffnet und verschlossen werden konnte. Durch die Oeffnung des letzteren rannen aus dem mit 15 Liter Wasser gefüllten Gasometer nur 10—11 Liter und ein dieser Wassermenge entsprechender Luftstrom wurde durch das Röhrensystem gezogen. Während des Versuches wurden Fenster und Thüren so viel wie möglich geschlossen gehalten, damit der Luftwechsel im Zimmer mehr geschützt war. Die Leitung von Luft durch das Röhrensystem wurde täglich vom 16. Juli bis 16. August fortgesetzt. In 1—2 Stunden wurden 10—11 Liter Wasser aus dem Gasometer ausgeleert und eine entsprechende Menge Luft passirte gleichzeitig das Röhrensystem. Jede Versetzung des Gasometers

wurde aufgezeichnet, durchschnittlich wurde dieselbe 8 bis 10 mal täglich bewerkstelligt. Beim Unterbrechen der Leitung am 16. August war das Wasser 216 mal aus dem Gasometer auf die oben angegebene Art ausgeleert. Wird die Wassermenge zu 10 Liter jedesmal angenommen, so hatten 2,160 Liter = 2,160000 Ccm. Luft im Ganzen das Röhrensystem passirt.

Während der Dauer des Versuches bemerkte ich mehrere Male, wenn ich, nachdem ich mich in der frischen Seeluft aufgehalten, in das Versuchszimmer eintrat, einen unangenehmen zwiebelartigen, freilich nicht starken, aber doch deutlichen Geruch. Dies geschah, so viel ich mich erinnere, besonders einige Male, während der brennenden Sonnenhitze. Nach diesen Beobachtungen begannen meine vorher gehegten Ansichten über die Ausdunstung arsenikhaltiger Gase aus den Tapeten zu wanken.

Als die Leitung der Luft durch das Röhrensystem ungefähr 1 Woche gedauert hatte, wurde eine schwere Trübung der Silberlösung im Kugelrohr E bemerkt; diese Trübung vermehrte sich allmählig und zeigte sich nachher auch im Kugelapparate F. Nach beendigter Durchleitung der Luft, am 16. August, wurde der Apparat heruntergenommen und der Inhalt in den einzelnen Röhren A—G untersucht.

Untersuchung des Inhalts in der Uförmigen Röhre A.

Der Zweck dieser Röhre war, wie gesagt, den Staub aufzusammeln. Beim Ansehen konnten kaum einige feste Theile darin bemerkt werden. Im Versuchszimmer, welches im Vorgemach war und im Allgemeinen nicht von der Familie benutzt wurde, fand sich unbedeutender Staub. Die Tapete war, wie vorher erwähnt, alt und die Farbe fest aufsitzend. Um zu entdecken, ob Arsenikfarbe vorhanden sei, wurde die Röhre mehrere Male mit verdünnter Schwefelsäure ausgespült, die sauere Flüssigkeit abgedunstet und ein kleiner Theil davon mit gelbem Blutlaugensalz geprüft; eine Reaktion auf Kupfer wurde nicht erhalten, nur wenig Eisen

konnte bemerkt werden. Der Rest der saueren Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedunstet und mit Schwefelsäure erhitzt, um alle Salpetersäure zu entfernen; der Rückstand darauf in einem im vollen Gange befindlichen Berzelius-Marsh'schen Apparate mit glühendem Reductionsrohr gebracht. Ungeachtet $1^1/_2$ stündiger fortgesetzter Gasleitung durch das stets glühende Reductionsrohr wurde nur ein äusserst schwacher undeutlicher, durchscheinender Anflug erhalten.

Untersuchung der Baumwolle aus Röhre B.

Die herausgenommene Baumwolle wurde mit Salpetersäure erhitzt und die Röhre mit Salpetersäure ausgespült, die saure Flüssigkeit eingetrocknet, der Rückstand mit Natriumcarbonat- und Nitrat gemischt und im Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzt, was fortgesetzt wurde, bis alle organischen Stoffe zerstört waren; die geschmolzene Masse wurde in Wasser gelöst, wo etwas Eisenoxyd ungelöst zurück blieb; die Lösung wurde mit Schwefelsäure übersättigt und darauf erhitzt, so dass alle Salpetersäure ausgetrieben wurde. Der saure Rückstand gab im Berzelius-Marsh'schen Apparat einen schwachen Arsenikspiegel, welcher sich nach 10 Minuten langer Gasleitung durch das glühende Reduktionsrohr undeutlich einzustellen begann und nach 1 Stunde lang fortgesetzter Gasleitung und Glühung deutlich wurde.

Untersuchung der Baumwolle aus Röhre C und D.

Der Inhalt dieser Röhren wurde jeder für sich untersucht, auf dieselbe Art, wie der Inhalt der Röhre B, aber weder von C oder D konnte irgend eine Arsenikreaktion erhalten werden.

Untersuchung der Silberlösung im Kugelapparate E.

Die während des Durchgangs der Luft entstandene schwarze Fällung wurde durch Filtriren abgetrennt. Ein kleiner Theil des Filtrats wurde mit Ammoniak versetzt,

welcher eine lichtgelbe Fällung bewirkte, die sich in ihren Eigenschaften ähnlich wie arseniksaures Silberoxyd verhielt. Der grösste Theil des Filtrats wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, um von Silber befreit zu werden, das Chlorsilber wurde auf ein Filter genommen und die klare Flüssigkeit bis zur Trockne abgedunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure begossen und erhitzt, bis Dämpfe daraus ausgestossen wurden. Nach Verdünnung mit Wasser wurde die saure Flüssigkeit in einen sich im Gange befindenden Apparat mit glühendem Reductionsrohr gebracht; nach 10 — 12 Min. zeigte sich schwache Braunfärbung und nach einstündlicher Gasleitung und Glühung wurde ein durchscheinender brauner Anflug erhalten, welcher in dem verengerten Theile der Reductionsröhre zu einem deutlichen Arsenikspiegel sich sammelte, von der Dicke, dass er undurchsichtig war. Der schwarze Niederschlag der Silberlösung löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und hatte übrigens die Eigenschaften, welche metallisches Silber characterisiren; bei genauer Untersuchung zeigte er Spuren von Schwefelsilber.

Untersuchung von Silberlösung im Kugelapparate F.

Die Silberlösung in diesem Kugelapparate hatte sich auf dieselbe Art wie in E verändert, obgleich in etwas geringerem Grade; die Menge des Niederschlages war nicht so gross wie in E und bei Untersuchung auf Arsenik wurde ein schwächerer Beschlag als von der Silberlösung in E erhoben. Die Röhre G enthielt wenig Silberlösung, welche mit dem Luftstrom aus dem Kugelapparate F geführt war.

Die oben erwähnten Untersuchungen und Beobachtungen beweisen meiner Ansicht nach, dass aus den Tapeten in dem Versuchszimmer eine gasförmige arsenikhaltige Ausdunstung stattfand; die Veränderung, welche in der Silberlösung vor sich ging, stimmt mit derjenigen überein, welche durch Arsenwasserstoff bedingt wird, nemlich Ausfällung von Silber und Bildung von aufgelöstem arsenigsaurem Silberoxyd und

macht glaubwürdig, dass die gebildete gasförmige Verbindung Arsenwasserstoff war, welches Gas auch bei gewöhnlicher Temperatur entstehen kann. Kakodyloxyd dagegen entsteht erst bei Glühhitze und bildet mit Silbernitrat eine krystallinische Verbindung, verursacht also eine ganz andere Wirkung auf das Silbersalz als die, welche bei dem Versuche eintrat.

Einige die Tapeten im Versuchszimmer betreffende Beobachtungen dürften Mittheilung verdienen. Die Tapeten sassen, wie gesagt, seit 25 — 30 Jahren; die Wände im Zimmer waren ganz trocken. Die Tapeten hatten einen schönen hellgrünen Grund, worauf braungelbe Verzierungen angebracht waren. Die braungelbe Farbe war eisenhaltig, wahrscheinlich irgend ein Ocher. Die grüne Farbe glich Schweinfurtergrün und zeigte bedeutenden Arsenikgehalt; ein Quadratcm. Tapete gab, nach Auflösung der Farben und Untersuchung im Marsh'schen Apparate mit einer Reduktionsröhre von 7 Millimeter Oeffnung einen Arsenikspiegel von über 6 Cm. Länge und von der Dicke, dass er zum grössten Theile undurchsichtig war. Die genannte grüne Farbe zeigte ausserdem bei Untersuchung wenig Gehalt von Essigsäure, aber bedeutenden Gehalt von Kohlensäure; nach Auflösung in Ammoniak wurde mit salmiakhaltiger Talkerdelösung eine Fällung erhalten; nach einigen Minuten zeigte dieser Niederschlag, dass er arseniksaure Ammoniakmagnesia sei. Die Tapetenfarbe scheint also allmählig einer Veränderung in ihrer Zusammensetzung unterlegen zu haben, ein Theil arsenige Säure hatte sich zu Arseniksäure oxydirt, ein anderer Theil wurde reducirt und nahm Wasserstoff auf. Ein grosser Theil Essigsäure war auch in Kohlensäure übergegangen. Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass keiner aus der Familie irgend eine bemerkenswerthe Gesundheitsstörung während des Aufenthaltes in den Zimmern erfuhr, nur dass ich, der ich mein Schlafzimmer beim Versuchszimmer hatte und häufig während der Nacht die Zwischenthür geöffnet hielt, am Morgen Schwere im Kopfe und Ermüdung fühlte. In wieweit ein im Juli entstandener und noch im Januar 1874 fort-

dauernder Muskelrheumatismus in den Unterextremitäten den Tapeten zugeschrieben werden muss, will ich dahin gestellt sein lassen.

Pharmaceutische Feuerungsanlagen.

Von Dr. L. Enders, Apoth. Kreuzburg in Thüringen.

In pharmaceutischen Tagesschriften finden sich neuerdings öfters Anfragen des Inhalts wie ein Trockenschrank, eine Heerdfeuerung u. s. w. praktisch anzulegen sei, sowie andererseits Anleitungen zu derartigen Anlagen, Sparheerden etc. oft „gegen mässiges Honorar," „Einsendung von 1 Thaler" u. s. f. angeboten worden. Es möge daher gestattet sein, auch einmal einen solchen Gegenstand in unserer Vereinsschrift, die ja auch der praktischen Pharmacie dienen will, zu besprechen.

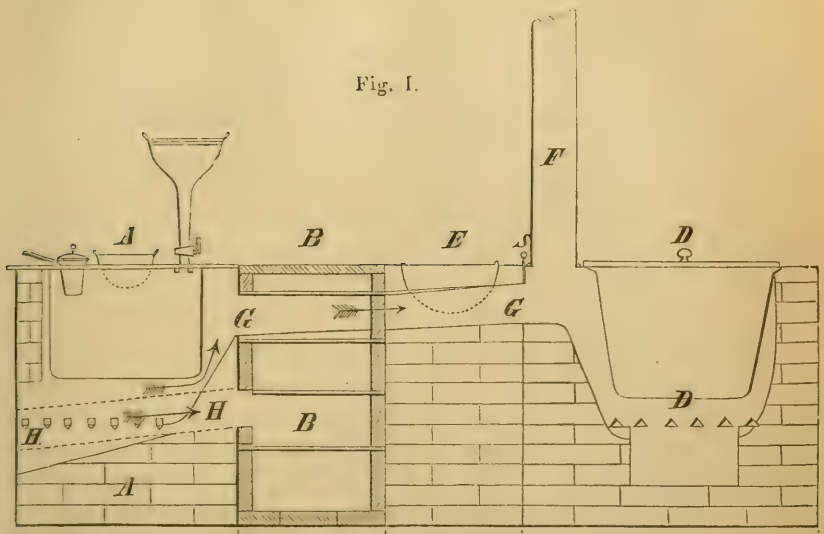
Selbstverständlich lässt sich hierbei keine allgemein gültige Vorschrift geben; je nach den vorhandenen Lokalitäten, dem disponiblen Raume etc. wird Manches abzuändern oder hinwegzulassen sein; der praktische Apotheker wird das für ihn Brauchbare zu verwenden, das Unbrauchbare zu verwerfen wissen. Die Feuerungsanlage, die ich hier beschreibe, habe ich vor mehreren Jahren gemacht und bin mit ihr völlig zufrieden; ich ging dabei von dem Prinzipe aus, die Feuerungen möglichst von allen Seiten zugänglich zu machen und dem Lichte den grösstmöglichen Zutritt zu verschaffen, wobei mir der Umstand zu Statten kam, dass der Schornstein sich über der Mitte des Laboratoriums befand, sodass alle Feuerungen sich in einem Complexe herstellen liessen, welchen die beiliegende Zeichnung *) veranschaulichen soll. Die ganze Anlage ist mehr lang als breit, die eine seiner schmalen Seiten (die vordere, wenn man sie so nennen kann) wird vom Dampfapparate A eingenommen. Hinter diesem befindet sich der Trockenschrank B, oben durch eine Steinplatte gedeckt, die

*) Zeichnung folgt am Schluss des Heftes.

Feuerungs-Anlage

Enders.

Fig. I.



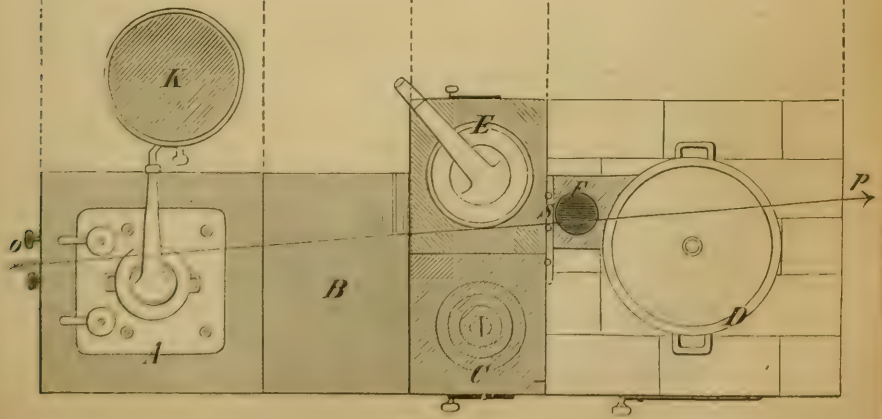


Fig. II.

mit der Platte des Apparates in gleicher Höhe abschliesst. Hinter dem Trockenschranke liegt auf der einen Seite ein gewöhnlicher Heerd für Holzfeuerung (C), auf der andern, wie aus Fig. II. ersichtlich ein eingemauertes Sandbad E, sodann hinter diesen beiden eine grössere Kesselfeuerung D; der Kessel derselben kann herausgenommen und durch einen Chocoladekessel, eine grosse Reibschale oder dergl. ersetzt werden. Den Rauchabzug für alle diese Feuerungen bildet ein weites Rohr aus Schwarzblech, welches an der in Fig. II. ersichtlichen Stelle angebracht ist und vertikal in den oberhalb der Decke befindlichen Schornstein mündet.

Zur Erwärmung des Trockenschrankes dient ausser dem Rauchabzugsrohr des Dampfapparats G die Luftheizung H, aus zwei, neben der Apparatfeuerung liegenden Kanälen bestehend, die mit geringer Steigung in den Trockenraum führen; sie sind durch je eine gusseiserne Platte von dem Feuerraum geschieden und es erwärmt sich beim Heizen die durchstreichende Luft an jenen Platten; zur Regulirung des Luftdurchzugs dienen Schieber aus Schwarzblech, welche in der vorderen Wand des Apparates angebracht sind. —

Die obere Fläche der gesammten Anlage gleicht so fast einem Tische und es kann z. B. die Deckplatte des Trockenschrankes bequem benutzt werden, um auf ihr Pflaster, Cerate, Malzzucker etc. auszugiessen, Syrupe, die auf der Heerdfeuerung C gekocht wurden, zu koliren u. s. f. Natürlicherweise lässt sich je nach Bedarf manche Veränderung anbringen, der Trockenschrank z. B. noch hinter die Feuerungen C und E bringen, um auch die hier abgehende Wärme noch zu benutzen; ebenso kann je nach Umständen der Kessel D ganz wegfallen, oder die ganze Anlage mit der hintern Seite an eine Wand, oder den Schornstein stossen u. s. f. Die Durchschnittszeichnung Fig. I. ist in der Richtung des Pfeiles o p gedacht. Durch die obere Fläche hindurch sind die eisernen Schieber S eingelassen, mit deren Hilfe jeder Rauchabzug einzeln abgeschlossen, bezw. regulirt werden kann.

B. Monatsbericht.

Bestimmung des Schwefels im Roheisen.

Fresenius giebt an, dass er seine frühere Methode dahin verbessert hat, dass die Schwefelwasserstoff-Entwickelung in einem Wasserstoffstrome vorgenommen wird bezüglich des Apparats verweisen wir auf die Abhandlung. Das Schwefelwasserstoffgas wird alsdann in eine kalische Bleilösung geleitet, das Schwefelblei schliesslich abfiltrirt und durch Schmelzen mit Salpeter und Soda die Schwefelsäure an Alkalien gebunden, um dann durch Chlorbaryum gefällt und bestimmt zu werden. Ferner erwähnt der Verf., dass es Moffat Johnston gelungen sei, das HS-Gas durch Einleiten in eine Auflösung von Brom in Salzsäure völlig (ohne Schwefelabscheidung) in SO^3 überzuführen. Dampft man aus der Flüssigkeit dann das überschüssige Brom und den grössten Theil der Salzsäure weg, so lässt sich nach Verdünnung des Rückstandes die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällen und bestimmen. Wir bemerken zu beiden Methoden, dass sie an Einfachheit und Genauigkeit wohl kaum die Mohr'sche jodometrische (Einleit. von HS in gemessene $^1/_{10}$ norm. Lösung von AsO^3 in doppelt kohlens. Natron, Ansäuren mit Salzsäure und Bestimmung des Arsenüberschusses in mit $NaO, 2CO^2 + HO$ übersättigten Filtrat durch Jod) übertreffen möchten. Dr. *E. F.*

Neue Methode, Schwefel in Roheisen oder Stahl zu bestimmen.

Thom M. Brown leitet das, beim Lösen der zu untersuchenden Probe in HCl, entwickelte Gas nicht in eine alkalische Silber- oder Bleilösung, sondern in eine Auflösung von übermangansaurem Kali.

Es ist eine rasche Gasentwickelung zu vermeiden und mehrere Flaschen mit übermangans. Kalilösung zur Gasaufnahme zu verbinden. Ist die Gasentwickelung beendet, so wird die Luft einige Zeit aus dem Apparat entfernt, der Inhalt in ein Becherglas ausgeschüttet und das an den Wänden vielleicht anhängende Manganoxyd mit etwas HCl gelöst.

Mit mehr HCl wird das übersch. übermangans. Kali zersetzt und die Lösung farblos gemacht. Aus der ganz klaren Flüssigkeit wird alsdann die darin enthaltene Schwefelsäure sofort mit Chlorbarium gefällt und bestimmt. Diese Methode ist einfacher und giebt Verf. die Befunde von 3 Analysen wie folgt an.

Mit Silberlösung:		Mit übermangans. Kali:	
Nr. 1	0,100 %.	Nr. I.	0,093 %.
Nr. 2	0,093 „	Nr. II.	0,098 „
Nr. 3	0,099 „	Nr. III.	0,091 „

(*The american Chemist. Nr. 47. May 1874. p. 423.*). *Bl.*

Bestimmung des Kohlenstoffs und des Schwefels im Gusseisen.

Nach Ch. H. Pierse geschieht dieselbe sehr geeignet wie folgt. Man behandelt ungefähr 3,5 g. des Metalls mit 35,0 C.C. Kupferchlorürlösung, welche bereitet ist durch Auflösen von 500,0 g. Kupferchlorür in 900,0 g. gesättigter Kochsalzlösung, der man noch 50,0 C.C. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. und 50,0 C.C. Wasser zugefügt hat. Diese Mischung muss das Eisen ohne Entwicklung von Kohlenwasserstoff angreifen; erfolgt eine solche, dann ist zu viel Säure darin. Nach zwei- bis dreistündiger Einwirkung in gelinder Wärme ist das Metall gelöst, und der Kohlenstoff hat sich mit reducirtem Kupfer abgesetzt. Der Absatz wird noch 2 bis 3 mal mit neuer Kupfersolution behandelt, um sicher zu sein, dass alles Eisen gelöst ist. Nun sammelt man den Absatz, wäscht ihn erst mit Kochsalzlösung, dann mit reinem Wasser, hierauf mit heisser Salzsäure, schliesslich nochmals mit Wasser, trocknet ihn bei 100° g., mischt ihn mit Kupferoxyd und verbrennt ihn nach Art der Elementaranalyse. Als Filter benutzt Pierse einen Glastrichter, in welchem eine etwa 2 Cm. im Durchmesser haltende Scheibe sich befindet, auf welcher eine Schicht fein gezupften Asbestes von etwa 1 bis 2 Cm. Dicke, die vorher mit gesättigter Kochsalzlösung befeuchtet ist, liegt. Das Trocknen geschieht im Trichter selbst, den man zuletzt mit Kupferoxyd auswischt.

Zur Bestimmung des Schwefels behandelt der Verfasser 3,5 g. Metall mit 35 bis 45 C.C. starken Königswassers (aus 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure) anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Kochhitze, verdunstet in einer

Porzellanschale zur Trockne, nimmt wieder in Salzsäure auf, filtrirt und fällt mit Chlorbaryum. (Jedenfalls dürfte sich die von Reichardt vorgeschlagene Behandlung mit Brom auch zur Bestimmung des Schwefels im Gusseisen empfehlen, cfr. Archiv d. Ph. Bd. 5. p. 1. (*Chemical News t. XXVIII. p. 198, u. 248. Dingl. P.-J. Bd. CCXII. 439.*). *Kr.*

Analyse von Gemengen von Mono- und Bicarbonaten der Alkalien.

Man wägt nach A. Mebus zwei gleiche Quantitäten des Gemisches ab, und titrirt in der einen das gesammte Alkali. Die Lösung des andern Theils versetzt man mit einer dem gefundenen Titer entsprechenden Menge kohlensäurefreier Natronlauge, fällt mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium, filtrirt einen aliquoten Theil der Flüssigkeit und titrirt darin das Alkali. Das Bicarbonat und der demselben äquivalente Theil des zugesetzten caustischen Natrons, sowie das ursprüngliche Monocarbonat zersetzen sich mit Chlorbaryum zu kohlensaurem Baryt und Chlornatrium, nur das dem Monocarbonat entsprechende caustische Natron bleibt unverändert in Lösung und ist im Filtrat direct titrirbar. Um diese Methode zu prüfen, mischte Mebus 5 g. reines zweifach kohlensaures Natron mit 0,265 g. reinem kohlensaurem Natron, so dass die Mischung aus 94,967 % Bicarbonat und 5,033 % Monocarbonat bestand. Das Gemisch brauchte zur Neutralisation 64,5 C.C. Normalsäure. Eine ebensolche Menge wurde mit 64,5 C.C. Normal-Alkali und einem Ueberschusse von Chlorbaryum versetzt, bis auf 250,0 C.C. verdünnt und filtrirt. 150,0 C.C. des Filtrates erforderten zu ihrer Neutralisation 30,6 C.C. $^1/_{10}$ Normalsäure, mithin die ganze Flüssigkeit 51,0 C.C., entsprechend 0,270 g. CO^3Na^2.

Hieraus ergiebt sich:

Monocarbonat	5,117	5,033
Bicarbonat	94,770	94,967.

(*Dinglers Polyt. J. Bd. CCXIII. p. 64.*). *Kr.*

Analyse der Bleizuckerarten.

R. Fresenius gründet dieselbe auf eine Schwefelsäure-Bestimmung (gew.-analytisch) und eine acidimetrische Titrirung. Man setzt zu der Bleizuckerlösung (deren Substanz

natürlich gewogen ist) ein gemessenes und zur Fällung des Bleies ausreichendes Volumen Normalschwefelsäure, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen z. B. 250 C. C. und bestimmt nach dem Absetzen in einem herauspipettirten aliquoten Theile der klaren Lösung den Gehalt der Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum gewichts-analytisch.

Indem man dann in einem andern, gleichen, gemessenen Theile der klaren Lösung den Säuregehalt durch Titriren mit Normalnatron ermittelt und die gefundene Menge Schwefelsäure in Abzug bringt, ergiebt sich die Menge der Essigsäure.

Für technische Zwecke verfährt Fresenius, um gleich Procente zu haben und die Berechnungen zu vermeiden, wie folgt:

Man füllt einen halb Ltr. Kolben bis zur Marke mit Wasser, fügt noch 1,3 C. C. Wasser hinzu und bezeichnet sich diesen Stand abermals durch eine Marke. Der so vorbereitete Kolben dient für alle Bestimmungen von 10 g. Bleizucker. Man löst nemlich einfach diese Gewichtsmenge auf, giebt 60 C. C. Normal-Schwefelsäure hinzu und füllt dann den Kolben bis zur 501,3 C. C. Marke. Darauf schüttelt man den mit Kautschuk verschlossenen Kolben tüchtig um und lässt absitzen.

Von der klaren Flüssigkeit werden hundert C. C. herauspipettirt, darin durch BaCl die Schwefelsäure bestimmt und auf 500 C. C. deren Menge berechnet.

In einer zweiten Probe von 100 C. C. wird nach Zusatz von Lackmus die Säuremenge durch Titriren mit Normalnatron ermittelt, und die dazu verbrauchten C. C. Normalnatron mit 5 multiplicirt, d. h. auf 500 C. C. berechnet.

Zieht man nun die der gefundenen Menge Schwefelsäure entsprechenden C. C. Normal-Natron (also pro 40 mg. SO^3 ein C. C. Norm.-Natron) von den verbrauchten ab, so entspricht die Differenz der C. C. Norm.-Natron der Essigsäure.

Fresenius giebt viele sehr günstige Belege zu seiner Methode, die auch auf Kalkacetat angewandt werden kann, wenn man statt Normal-Schwefelsäure Oxalsäure anwendet. (*Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 13. S. 30.*). Dr. *E. F.*

Merkwürdiges Verhalten der Chlor-, Brom- und Jodsalze und des Ammoniaks hinsichtlich der Guajak-Kupfer-Reaction.

Die Bildung des Guajakblau's durch die Reactionen der Cyanide, Ferrocyanide, Nitroprusside, Sulfocyanide der Metalle, sowie die entsprechenden Alcoholradical-Verbindungen

ist bisher ungenügend erklärt; da nicht nur Sauerstoffsalze des Kupfers, sondern auch dessen isolirte Cyanverbindungen (unter Abscheidung von H Cy) Guajaklösung intensiv bläuen. Es ist daher zwischen den zwei Annahmen zu entscheiden, ob die verschiedenen Kupfercyanide durch Wasserzersetzung unter Blausäurebildung und Sauerstoffabscheidung in Cuprocyanide (also dem Oxydul entsprechende Verbindungen) übergehen, oder, wie der Verf. glauben möchte, die Cupridcyanide als molekulare Verbindungen von Kupferoxyd mit den Cyanwasserstoffsäuren (Blausäure, Rhodanwasserstoff etc.) zu betrachten sind. Diese Ansicht findet E. Schaer dadurch unterstützt, dass Cupridcyanide, wie Ferridcyankupfer, Sulfocyankupfer, trocken die mit wasserfreiem Aether oder Chloroform dargestellte Guajaklösung rasch tief bläuen, daher den oxydirenden Sauerstoff gebunden zu enthalten scheinen.

Jedenfalls ist die Reaction sehr verdünnter Kupferlösungen bei Gegenwart von Cyanverbindungen auf Guajak als eine der empfindlichsten Cyanreactionen, welche auch bei forensischen Untersuchungen als Controle sehr geeignet ist, zu bezeichnen; nur ist zu bedenken, dass eine beträchtliche Zahl von Substanzen ebenfalls die Bläuung des Guajaks hervorbringen und dass bei Spuren von Kupfersalzen die verschiedensten Cyanate dieselbe Reaction liefern.

Der Verfasser fand, dass auch die Chloride, Bromide und Jodide mit Kupferlösung die Guajaktinctur blau färben, mithin die Reaction nicht bloss für die Nachweisung der Cyanide giltig ist; wenn auch die Schärfe der Reaction für letztere weit grösser ist, indem z. B. Kochsalzlösung von $^1/_{1000}$ Gehalt mit Kupfer sie nicht mehr zeigt, während ein Cyanid unter diesen Umständen bei weit stärkerer Verdünnung noch blau färbend auf Guajak wirkt. Auch das schwefelsaure Kupferoxyd sowie die ammoniakalischen Kupferverbindungen bläuen Guajak, ersteres schwächer als Chlorid, letztere stärker. Hinsichtlich der weiteren Betrachtungen des Verfassers, welche ihn fast zu der Ansicht führen, dass hier mehr ein physikalischer, als ein chemischer Process vorliegt, gehen wir hinweg, auch möchte die Sache vielleicht nach unserer Meinung sich auf eine gewöhnliche Oxydationserscheinung, zu der die Kupferoxydverbindungen bei ihrer Neigung sich zu reduciren ja in vielfachen Fällen Veranlassung geben, zurückzuführen sein. Dagegen sind aus diesen dankenswerthen Untersuchungen gewiss die am Schlusse des Aufsatzes gegebenen Sätze namentlich für forensische Arbeiten zu beherzigen, weshalb wir dieselben dem Wortlaut getreu hier wiedergeben:

I. Die Prüfung auf Cyanwasserstoff ist bei dem fast nie fehlenden Chlorgehalt animalischer Flüssigkeiten oder Auszüge aus Organen niemals direct, sondern in einem Destillate vorzunehmen, bei welchem durch geeignete Mittel jede Möglichkeit eines Uebertretens der Versuchsflüssigkeit ausgeschlossen ist.

II. Dieser Destillation soll ganz besonders bei beginnender Fäulniss eine hinreichende Uebersäuerung des Materials mit reiner Schwefelsäure vorangehen, um jeder Verunreinigung des Destillats durch Ammoniak oder Ammonium-Carbonat vorzubeugen.

III. Zur Herstellung der Reactionsflüssigkeit in der Vorlage sollte irgend ein lösliches Cupridsalz bis zur Indifferenz gegen Guajaktinctur verdünnt, sodann mit einem weiteren gleichen Volumen Wasser versetzt, und endlich diese Lösung mit dem gleichen Gewicht Guajaktinktur (1 : 200) zum hellgelben klaren Liquidum gemischt werden. (*Fresenius' Ztschrft. f. a. Ch. 13. Jahrg. 1. Hft. p. 7.*). Dr. *E. F.*

Wolframsäure und Molybdänsäure als Reagentien auf Blut.

C. Sonnenschein hat sich davon überzeugt, dass Wolframsäure ebenso wie Molybdänsäure unter gewissen Umständen mit allen Proteïnkörpern Niederschläge geben, welche in sauren Flüssigkeiten unlöslich sind. Zur Hervorrufung dieser Reactionen ist es erforderlich, dass die genannten Metallsäuren an ein Alkali gebunden sich befinden und dann ist darauf zu achten, dass eine andere freie Säure zugesetzt werde, welche an und für sich weder mit dem metallsauren Salze, noch mit dem Proteïnkörper einen Niederschlag hervorbringt. Gewöhnlich wurde zu dem hier zu erwähnenden Versuche das wolframsaure Natron angewendet. Eine gesättigte Lösung dieses Salzes ist mit einer organischen Säure, z. B. mit Essigsäure oder mit 3 basischer Phosphorsäure stark anzusäuern und bildet so das zum Gebrauche fertige Reagenz. Dasselbe giebt mit Albumin, Casein, Blutserum und Leim, auch selbst in höchst verdünnten Lösungen, voluminöse Niederschläge. Diese Niederschläge nehmen beim Erwärmen sehr an Volumen ab und bilden dann eine weiche, fadenziehende, klebrige Masse, die nach dem Erkalten zu einem festen, zerreiblichen Körper erstarrt und dann einen glasglänzenden muschligen Bruch zeigt. In schwach angesäuertem

Wasser ist diese Verbindung unlöslich, jedoch, namentlich beim Erwärmen, löslich in allen alkalischen Flüssigkeiten. —

Hieraus folgt, dass die Lösung von erwähnter Zusammensetzung ein sehr gutes Reagenz für alle zu den Proteïnsubstanzen gehörende Körper ist, welche an Empfindlichkeit dem sogenannten Millon'schen Reagenz (salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd) nicht nur gleichkommt, sondern dasselbe noch übertrifft. Gegen defibrinirtes Blut verhält sich, was Empfindlichkeit der Reaction betrifft, das erwähnte Säuregemisch ähnlich, aber noch so charakteristisch, dass es als Reagenz zum Erkennen von Blut empfohlen werden kann. Eine verdünnte und filtrirte Blutlösung giebt nemlich mit dem beschriebenen Reagenz einen voluminösen, röthlichbraunen Niederschlag, welcher sich durch Kochen zu Klümpchen von geringem Volumen zusammenballt. Unter dem Mikroskope zeigt sich derselbe in frischem Zustande als aus kleinen Bläschen bestehend, welche durch Trocknen zusammenschrumpfen. In Ammoniak, sowie andern alkalischen Flüssigkeiten löst sich der Niederschlag leicht auf und bildet eine rothe dichroisirende Lösung von intensiverer Färbung, als eine demselben entsprechende Menge reinen Bluts mit Ammoniak geben würde. Durch Zusatz einer Säure wird der in dem Alkali gelöste Niederschlag wieder gefällt. Bei 100° C. getrocknet, bildet er eine schmutzigbraune pulverige Masse, welche 49,7 Procent organische Substanzen enthält. In dieser Masse sind alle Elemente des Bluts vertreten.

Molybdänsäure verhält sich der ihr so verwandten Wolframsäure analog. Dieselbe übt nemlich auf die Eiweisskörper und das Blutroth eine sehr übereinstimmende Wirkung aus. Der Niederschlag ist jedoch etwas lebhafter roth und ebenso ist die Auflösung in Ammoniak lebhafter gefärbt. Das angegebene Verfahren kann für forensische Untersuchungen von Wichtigkeit werden. Wenn es sich in Criminaluntersuchungen z. B. um die Feststellung von Blutflecken auf Zeug u. s. w. handelt, so kann man die beflecke Stelle ausschneiden, mit Wasser auslaugen und die filtrirte Lösung mit dem Reagenz fällen und weiter untersuchen.

Hierbei gereicht der Umstand zum Vortheil, dass man eine sehr verdünnte Blutlösung zum Fällen verwenden kann. Filtrirt man nun den Niederschlag ab und behandelt denselben nach dem Auswaschen mit Ammoniak, so erhält man noch eine deutlich gefärbte Lösung, auch wenn der ursprüngliche Blutauszug so wenig gefärbt war, dass derselbe durch das Spektroskop nicht mehr erkannt werden konnte. Man

kann auf diese Weise die Färbung gleichsam concentriren und Blutniederschläge beliebig conserviren, welche dann zu gelegener Zeit in Ammoniak gelöst zunächst durch die charakterische grünroth dichroisirende Färbung erkannt werden können. Wird nun wieder durch eine Säure gefällt, so hat man Material zu den übrigen Blutreactionen, welche einerseits auf den Nachweis von Stickstoff durch Cyanbildung beim Schmelzen mit Natrium, andererseits, nach dem Einäschern, auf den Nachweis von Eisen basirt sind. (*Chemisches Centralblatt 1873. p. 423 und Vierteljahrschrift f. gerichtliche Medicin. Bd. 17. Hft. 2.*). *R. B.*

Salzsaures Narceïn.

Je nach der Concentration und der angewendeten Menge Salzsäure, in welcher Narceïn gelöst wird, erhielt Dr. Wright Krystalle von verschiedener Zusammensetzung. Bei Benutzung von 8 — 9 Aequivalenten verdünnter Säure wird ein Salz von der Zusammensetzung $\bar{N}HCl, 3H^2O$ ($\bar{N} = C^{23}H^{29}NO^9$) gewonnen, welches sein Wasser bei 100° verliert; das wasserfreie Salz ist so hygroskopisch, dass es aus über Schwefelsäure getrockneter Luft mehr als 1 Procent Wasser aufzunehmen vermag und schliesslich, einige Tage an der Luft gelassen, alles bei 100° entwichene Wasser zurückgewinnt. Löst man obiges Salz in Wasser, so bilden sich Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $6\bar{N}, HCl$ entspricht; durch Waschen und Digeriren kann der Gehalt an Chlor noch weiter herabgedrückt, allein niemals vollständig eliminirt werden, selbst nicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. —

Wird Narceïn eine Stunde lang bei 100° mit concentr. Salzsäure behandelt, so verliert es ein Aequivalent Wasser $C^{23}H^{29}NO^9 = H^2O + C^{23}H^{27}NO^8$. Diese neue Base ist amorph und giebt amorphe Salze. (*Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 6. Jahrg. 1873.*). *R. B.*

Bestimmung der Phosphorsäure.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Basen lässt sich nach Jean leicht, rasch und sicher bewerkstelligen, wenn man die betreffende Substanz in Salpetersäure löst, das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch macht und dann mit Citronensäure übersättigt. Die

hierdurch entstandene klare saure Flüssigkeit wird einige Zeit mit Uranacetat gekocht und so ein gelblicher Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniak-Uran erhalten, welcher nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen einen Rückstand hinterlässt, der 24,04 % Phosphorsäure enthält. Die Resultate sollen an Genauigkeit der Bestimmung mit Hilfe des molybdänsauren Ammoniaks nichts nachgeben. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XIX. pag. 450.*). Dr. *G. V.*

Die Bestimmung von Eisenoxydul in Silicaten.

Die Methode, das Eisenoxydul in Silicaten nach Aufschliessung derselben durch kohlensaures Kali-Natron zu bestimmen, ist fehlerhaft, weil erstens während der Schmelzung jedenfalls eine Oxydation stattfindet, und zweitens bei Gegenwart von Mangan Mangansäure gebildet wird, welche oxydirend auf das Eisenoxydul wirken muss. W. Early schlägt dagegen folgende Methode vor. In einem Platintiegel werden 2 g. des fein gepulverten Minerals mit 40,0 C. C. Fluorwasserstoffsäure übergossen (von 20 % Fl H), das Ganze bis nahe zum Siedepunkt erhitzt, und zeitweilig mit einem Platindrahte umgerührt, bis völlige Zersetzung eingetreten ist, was meistens schon nach einigen Minuten der Fall ist. Darauf setzt man 10,0 C. C. verdünnte Schwefelsäure hinzu und erhitzt noch einige Minuten, der Tiegel wird nun vorsichtig abgekühlt, der Inhalt mit ausgekochtem, luftfreiem Wasser verdünnt und dann das Eisenoxydul durch Titriren mit übermangansaurem Kali bestimmt. Early bemerkt hierbei, dass die Fluorwasserstoffsäure, wie man sie durch Destillation aus Bleigefässen gewinnt, immer etwas schweflige Säure enthält; man muss diese vor dem Gebrauche vorsichtig mit Chamäleon oxydiren. Vergleichende Versuche haben ergeben, dass man nach dieser Methode immer beträchtlich mehr Eisenoxydul erhält, als nach der Schmelzungsmethode. In einem Falle wurden nach jener 5,73, nach dieser nur 1,3 % Eisenoxydul erhalten. (*Chem. N. 30. 169. Chem. Centrbl. 1874, 710.*). *Kr.*

Quantitative Gerbstoffbestimmung in Rohmaterialien.

A. Terreil führt diese Arbeit in der einfachsten und elegantesten Weise dadurch aus, dass er die feingepulverte

gerbstoffhaltige Substanz in einem geräumigen, graduirten, unten verengten und hier mit einem Hahn versehenen Glascylinder mit einer Auflösung von Kalihydrat 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln in Berührung und dann durch Oeffnen des Hahns unter Wasser letzteres eindringen lässt. Das eingedrungene Wasservolumen entspricht der während der Digestion absorbirten Sauerstoffmenge und da nun durch direkte Versuche festgestellt wurde, dass 0,1 g. Tannin gerade 20 Cubikcentimeter Sauerstoff unter den oben angegebenen Bedingungen zu absorbiren vermögen, so lässt sich hieraus leicht der Procentgehalt des verwendeten Stoffes an Gerbstoff bestimmen. Terreil hat so in der Loh 7 u. in der Rinde 64% Gerbstoff gefunden. (*Journal de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XIX. pag. 445.*). Dr. *G. V.*

Quantitative Bestimmung des Tannin.

Auf die Eigenschaft der thierischen Haut, mit Tannin eine unlösliche Verbindung einzugehen, haben Muntz und Ramspacher eine neue Methode der Bestimmung des Tanningehaltes von Flüssigkeiten gegründet. Dieselbe besteht darin, dass das Gewicht des Verdampfungsrückstandes der zu untersuchenden Flüssigkeit in Procenten genau bestimmt, dann ein gewisses Quantum der fraglichen Flüssigkeit langsam und mehrmals durch ein Stück Haut gepresst und nun auch der Verdampfungsrückstand dieser so vom Tannin befreiten Flüssigkeit dem Gewichte nach bestimmt wird. Um soviel Procente das gleiche Gewicht der durch thierische Haut gepressten Flüssigkeit weniger Verdunstungsrückstand liefert, als die ursprüngliche Flüssigkeit, soviel Procente betrug deren Tanningehalt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XX. pag. 287.*). Dr. *G. V.*

Jodkaliumbismuth als Reagens auf Alkaloïde.

Fron geht die verschiedenen Methoden durch, diese Doppelverbindung herzustellen und hält folgende für die beste:

Frisch gefälltes, ungewaschenes bas. salpeters.

Wismuthoxyd	1,50 g.
Jodkalium	7,00 „
Salzsäure	20 Tropfen.
Wasser	20,00 g.

Das Wismuthoxyd wird in Wasser zertheilt und bis zum Kochen erhitzt. Man fügt dann das Jodkalium und die Salzsäure oder umgekehrt die Salzsäure zuerst und dann das JK zu. Es entsteht eine klare, sehr schön oranggelbe Flüssigkeit, welche zur Prüfung auf Alkaloïde fertig ist.

Da diese Lösung in Wasser zersetzt wird, so müssen der auf Alkaloïde zu prüfenden Flüssigkeit und nicht dem Reagens selbst, einige Tropfen Säure zugesetzt werden. Verf. schlägt HCl, 4 Tropfen auf 40—50 C. C. Flüssigkeit, vor.

Ist die Flüssigkeit nicht sauer genug, so tritt nicht sofort, sondern nach einiger Zeit die Zersetzung ein. Der gelborange Niederschlag kann übrigens je nach dem Alkaloïd mehr oder weniger dunkler sein, so dass er mit dem blassgelben Zersetzungsproduct des Reagens in Wasser verwechselt werden kann.

Das schwärzliche Pulver, welches sich aus dem Reagens nach einiger Zeit abscheidet, ist Jodbismuth.

Der Niederschlag der Alkaloïde hat nicht eine beständige Zusammensetzung, er ist je nach der Menge Säure, welche die Flüssigkeit enthält, veränderlich. Die Natur des Niederschlag's nicht allein, sondern auch das Reagens ist veränderlich, so dass Alkaloïde nicht damit bestimmt werden können, und um Alkaloïde damit nachzuweisen, alle Vorsichtsmassregeln befolgt werden müssen. (*Répertoire de Pharmacie. tome II. Juin 1874. p. 335.*). *Bl.*

Die Chloralkalien als Reagentien auf Morphin und andere Alkaloïde.

Bei Anstellung einer Reihe von Versuchen über die Alkaloïde beobachtete Henry S. Wellkome, dass Chlorkalk mit Morphin eine rothe Farbe erzeugt. Beim Nachschlagen darüber in chemischen Büchern fand er nur ein paar kurze Notizen, nemlich von Duflos, welcher angiebt, Morphin werde mit Chlorkalklösung dunkel orangeroth, und von Braconnot, der mit Chlor und Morphin eine gelbe Färbung bekam, welche durch Ammoniak dunkelbraun wurde.

Bei weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes stellte sich heraus, dass die Reaktion eine sehr empfindliche und charakteristische ist. Chlornatron und andere Chloralkalien verhalten sich ebenso wie der Chlorkalk. Letzteren wendet man

am besten in der Weise an, dass man 2 Unzen desselben in 16 Unzen Wasser vertheilt, das Ganze ein paar Stunden der Ruhe überlässt und die über dem Satze stehende Flüssigkeit klar abgiesst.

Gepulvertes Morphin nimmt durch einen Tropfen dieser Chlorkalklösung eine tief rothe Farbe an. Eine Lösung von 1 Gran Morphin in 1000 Gran Wasser wird dadurch hellroth, und ein Tropfen dieser Mischung hinterlässt beim Verdunsten auf einer Porzellanplatte einen dunkelrothen Fleck. Setzt man der Mischung Ammoniak oder ein fixes Alkali hinzu, so geht die rothe Farbe in eine dunkelbraune über.

Eine Lösung von 1 Gran Morphin in 5000 Gran Wasser wird entschieden orangegelb, und zeigt diese Farbe noch deutlich bei Anwendung der doppelten Menge, also 10000 Gran, Wasser. Ueberschuss der Chlorkalklösung bewirkt Entfärbung und zugleich auch Zerstörung der Farbe. Säuren entfärben zwar auch, zerstören aber nicht, denn die Farbe kommt auf Zusatz eines Alkalis wieder zum Vorschein.

Setzt man zu gepulvertem Morphin einige Tropfen Chlorwasser, und nach erfolgter Lösung 1 bis 2 Tropfen Ammoniak, so entstehen schöne rothe sternförmige Flitterchen. Am besten bedient man sich zu dieser Probe einer Porzellanplatte oder eines Porzellantiegeldeckels.

Auch Phlorrhizin in Pulver oder Solution wird durch Chlorkalklösung roth, und ebenfalls, wie das Morphin, durch Säuren entfärbt und durch Alkalien wieder roth. Dieser in der Medicin höchst selten verwendete Körper unterscheidet sich aber vom Morphin u. a. leicht dadurch, dass er von starker Salpetersäure schwarzbraun wird.

Colchicin wird durch Chlorkalklösung schwach gelb.

Aloïn nimmt damit eine dunkelrothe Farbe an, welche durch Säuren nur zum Theil wieder verschwindet.

Von den Alkaloïden giebt nur das Brucin ähnliche Erscheinungen, wie das Morphin. Setzt man zu einer sauren Brucinlösung Chlorwasser, so wird sie hellroth. Auf trocknes Brucin reagirt Chlorkalklösung nicht; hat man aber ersterem vorher einen Tropfen Säure zugefügt, so entsteht eine dunkelrothe Farbe. Ueberschuss von Chlor zerstört die Farbe; starke Säuren und Alkalien bewirken aber keine Veränderung der Farbe, und darin liegt ein bemerkenswerther Unterschied zwischen Brucin und Morphin.

Andere Alkaloïde verhielten sich gegen die Chloralkalien entweder ganz oder fast ganz indifferent. (*American Journal of Pharmacie, Juli 1874, p. 305.*). *W.*

Acidum picricum, das beste Reactionsmittel auf Eiweiss im Urin.

Dr. Galippe empfiehlt die Pikrinsäure als bestes Reagens auf Eiweiss im Harn. Dieselbe wird in Wasser gelöst, einige C. Centimet. der Lösung in ein Reagensglas gegeben und dann tropfenweise der fragliche Harn zugefügt. Der Eiweissgehalt zeigt sich als charakteristische Wolke, die mit nichts Anderem zu verwechseln ist. Wird die Reaction umgedreht und die Pikrinsäurelösung in den Harn gegossen, so tritt keine Reaction ein. (*Gaz. md. de Paris. — Annal. de la Société de Méd. de Gand. Mai 1873, Allg. med. C. Z. 45 u. Leipz. Apoth.-Zeit. 1874. pag. 102.*). *C. Sch.*

Einfluss der Antiseptica auf die Bestimmung des Harnstoffs und Zuckers.

Cotton theilt die Antiseptica ein in solche, welche die Zersetzbarkeit des Harnstoffs durch unterbromigsaures Natron verhindern, verlangsamen oder beschleunigen.

Leicht oxydirbare Antiseptica, wie die Schwefligesäure, die Sulfite und Hyposulfite etc. ebenso wie das Jod rechnet Verf. zur ersten Klasse, indem der Stickstoff erst nach der vollständigen Umsetzung dieser Körper frei wird. Von den organischen Antisept. führt er die Phenylsäure zuerst an. Setzt man letztere Urin, einer Harnstoff- oder einer Ammoniaklösung zu, so wird der Stickstoff derselben durch unterbromigsaures Natron nicht früher frei, als bis die Phenylsäure zu einem gewissen Grade oxydirt ist, ohne dass dennoch der Phenylsäuregeruch vollständig verschwunden ist. Auf diese Weise geht ein grosser Theil des hypobromigsauren Natrons verloren.

Chloral verlangsamt die Wirkung des unterbromigsauren Natrons und war eine viel grössere Menge desselben zur vollständigen Zersetzung nothwendig. Hyperoxyde, ebenso Sauerstoff abgebende Salze, wie das saure chromsaure Kali, beschleunigen dahingegen die Zersetzung des Harnstoff's durch unterbromigsaures Natron.

Wenig Phenylsäure verhindert nicht die Reduction des basisch salpeters. Wismuthoxyds bei Gegenwart von Glucose und Kali, ein Ueberschuss dahingegen hebt diese Reduction auf und widersetzt sich selbst der Glucosefärbung durch Kali beim Erwärmen.

Ebenso verlangsamt die Phenylsäure, wenn auch sehr wenig zugesetzt wurde, die Reduction der Fehling'schen Flüssigkeit. Anfangs bildet sich ein kastanienbrauner Niederschlag und erst nach längerem Kochen erhält man rothes Kupferoxyd.

Saures chromsaures Kali schützt die Reduction des bas. salpeters. Wismuths und der Fehling'schen Flüssigkeit, indem es Sauerstoff dem Zucker abgiebt.

Sehr leicht oxydirbare Stoffe, wie die unterphosphorigsauren Salze, verlangsamen zwar die Färbung der Glucose durch Kali beim Erwärmen, aber beschleunigen, wie es scheint, die Reduction des Wismuths und Kupfers. Die unterschwefligs. Salze beschleunigen zwar ebenfalls die Reduction des Wismuths, verhalten sich aber anders zu der Fehling'schen Flüssigkeit. Wird diese Flüssigkeit mit jenen Salzen gekocht, so bleibt die blaue Farbe unverändert und entfärbt sich sofort, wenn Glucose zugesetzt wird, ohne jedoch zugleich einen Niederschlag zu geben. Nach längerem Kochen entsteht eine schwarze Ablagerung, welche theilweise aus Cu S zu bestehen scheint.

Chloral, einer alkalisch. Mischung von Glucose und bas. salpeters. Wismuth zugesetzt, wird sofort schnell zersetzt, wenn sie erwärmt wird; es bildet sich Chloroform und Ameisensäure und wird die Reduction des Bismuths verhindert, so lange die Zersetzung des Chlorals nicht vollständig ist. Käufliches Chloral reducirt selbst das Wismuth mit fast derselben Intensität als die Glucose.

Die Fehling'sche Flüssigkeit wird dagegen durch einen Ueberschuss an Chloral vor jeder Reduction geschützt. Kleine Quantitäten verhindern die Reduction nicht.

Schliesslich macht Verf. noch aufmerksam auf die antiseptische Wirkung des Campeschenholzes. Wird dasselbe einem in Zersetzung begriffenen Urin zugesetzt, so verschwindet sofort der Geruch und gab nach 35 Tagen noch Harnstoffkrystalle. (*Répert. de Pharm. tome II. Septembre 1874. p. 523.*). *Bl.*

Zersetzung des Asparagins.

A. Hilger bestätigte durch Experiment an sich selber die von Lehmann ausgesprochene Ansicht, dass das Asparagin nicht unzersetzt durch den Körper gehe. Er genoss neben

Brod und Bier ausschliesslich Spargelsprösslinge und fand in dem entleerten Urin neben vielem Ammoniak und Bernsteinsäure auch Hippur- und Benzoësäure. (*Annal. d. Chemie u. Pharm. 171, 210.*). *C. E.*

Jodbestimmung im Harn.

A. Hilger fand, dass die Jodbestimmung im Harn in sehr bequemer Weise direct mittelst Palladiumchlorür auf titrimetrischem Wege vorgenommen werden kann. Man setzt zu einer Palladiumchlorürlösung von bekanntem Gehalt so lange mit Salzsäure angesäuerten Harn, bis keine Trübung mehr erfolgt. Jedenfalls ist bei einiger Uebung im Erkennen der negativen Endreaction das Verfahren — gemäss den mitgetheilten Resultaten — hinreichend scharf und verdient seiner grossen Bequemlichkeit wegen die Beachtung der Interessenten. (*Ibid. 212.*). *C. E.*

Vereinfachung der Bunsen'schen Methode der Harnstoffbestimmung.

Trotz ihrer Vorzüglichkeit leidet die Bunsen'sche Methode an grosser mit zeitraubenden Operationen zusammenhängender Umständlichkeit, welche G. Bunge zu vermeiden sucht.

Die hauptsächlichsten Nachtheile der Bunsen'schen Mehode bestehen:

1) in den vielen (meist acht) Wägungen

2) in dem Auswaschen des voluminösen Baryt Niederschlages und

3) in der Schwierigkeit, den kohlensauren Baryt von der Wandung des Glasrohres abzulösen.

Alle diese Unbequemlichkeiten lassen sich, ohne die Genauigkeit der Methode zu beeinträchtigen, umgehen.

Die vielen Wägungen und das Auswaschen des Baryt-Niederschlages umgeht man, wenn man gemessene Mengen von Harn und ammoniakalischer Chlorbaryum-Lösung zusammenbringt, durch ein trocknes Filter filtrirt und ein gemessenes Volumen des Filtrats in das Glasrohr bringt. Der dabei stattfindende Fehler ist sehr gering.

Das schwierige Ablösen des kohlensauren Baryts von dem Glasrohre wird umgangen, indem man den Inhalt der Röhre auf ein Filter giesst und dann so lange nachspült, bis

das Filtrat Silberlösung nicht mehr trübt. Dann wird sowohl der in der Glasröhre befindliche, als auch der vom Filter in ein Becherglas gespritzte kohlensaure Baryt in Salzsäure gelöst, die beiden Lösungen zusammengegossen und falls ein Glassplitter darin (oder trübe? Der Ref.) filtrirt. Im Filtrate wird dann der Baryt durch Schwefelsäure gefällt und wie üblich als solcher gewogen.

Auf diese Weise führte der Verfasser folgende Harnanalyse aus.

100 C. C. Menschenharn wurden in einem Glasballon gewogen, das Gewicht betrug 102,5037 g. In denselben Ballon wurden 50 C. C. ammoniakalische Chlorbaryumlösung gebracht, wodurch sich eine Gewichtszunahme von 61,3493 g. ergab. Nachdem umgeschüttelt worden und der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde durch ein trocknes Filter filtrirt und 15 C.C. Filtrat mittels einer Pipette in eine, an einem Ende zugeschmolzene, mit einigen Stücken Chlorbaryum gefüllte und gewogene Glasröhre gebracht so, dass der obere Theil des Rohres ganz trocken blieb und alles Spritzen durch Schiefhalten und allmähliches Herausziehen der Pipette vermieden wurde. Es wurde nun die Röhre wieder gewogen, wobei sich 16,2428 g. für das Gewicht der 15 C.C. Harnbarytmischung herausstellte. Hierauf wurde die Röhre zugeschmolzen und die Röhre 5 Stunden auf 200° C. erhitzt, welche Temperatur ausreicht, um die völlige Zersetzung des Harnstoffs in der genannten Zeit zu bewirken (während Bunsen 210 bis 240°, bei welcher aber die Röhren leicht springen, angiebt). Der Rückstand von kohlensaurem Baryt, in der beschriebenen Weise als Sulfat bestimmt, ergab 1,0600 g. BaO,SO^3 und da die 15 C. C. Flüssigkeit 10 C. C. Harn entsprechen, so berechnet sich die Harnstoffmenge für 100 C.C. Harn auf 2,730 g. $\overset{+}{U}$, während nach allen ausgeführten Gewichtsbestimmungen sich hierfür 2,723 $\overset{+}{U}$ ergaben, mithin sehr annähernde Resultate mit der abgekürzten Methode erhalten wurden.

Bei einer zweiten Arbeit ergaben sich ebenfalls sehr gute Zahlen 2,695 $\overset{+}{U}$ statt 2,689 $\overset{+}{U}$.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass der sehr geringe Fehler wächst, wenn der Harn viel PO^5, SO^3 oder Harnsäure enthält und soll für solche Fälle die gewichtsanalytische Methode, wo es auf grosse Genauigkeit ankommt, beibehalten werden. (*Fresenius' Ztschr. f. a. Chemie. 13. Jahrg. 2. Hefl. S. 128.*). Dr. *E. F.*

Darstellung des Buxin.

A. Barbaglia giebt eine Darstellungsweise des noch wenig bekannten Buxins. Die Blätter und grünen Zweige des Buxus sempervirens werden mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, mit kohlensaurem Natron oder Kalk im Ueberschuss gefällt und der trockne Niederschlag mit absolutem Alkohol behandelt. Nachdem der Alkohol abdestillirt ist, wird der Rückstand wieder in Schwefelsäure aufgelöst und abermals mit Natron gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser suspendirt und durch Einleitung von Kohlensäure gelöst. Aus der Lösung schlägt Ammoniak das Buxin als weisses Pulver nieder. (*Jahresbericht d. Chemie, 1871. Seite 771.*). *P.*

Ueber Arseniknachweisung.

Die Methode darf als bekannt vorausgesetzt werden, nach welcher man Arsengehalt einer Flüssigkeit dadurch nachweist, dass man derselben Zink und Schwefelsäure zusetzt und in das leicht bedeckte, kleine Glas einen mit Quecksilberchloridlösung befeuchteten Papierstreif hineinhängt, auf dem der sich eventuell entwickelnde Arsenwasserstoff einen gelben bis braungelben Fleck hervorruft. Die Leichtigkeit dieses Verfahrens hat Mayençon und Bergeret am Hôtel-Dieu in Paris veranlasst, den Harn von Kranken, welche mit arseniger Säure behandelt wurden, täglich zu untersuchen. In dem Harn eines Patienten, welcher 14 Tage lang täglich 6 Centig. Arsenik bekommen hatte, konnte nach der letzten Gabe noch 22 Tage lang Arsen nachgewiesen werden. Wurden dann natürliche Schwefelwasser gegeben, so trat noch einmal mehrere Tage hindurch starke Arsenausscheidung durch den Harn auf, um von da ab zu verschwinden. Die an und für sich äusserst langsam von Statten gehende Elimination des Arseniks durch den Harn kann also mittelst Schwefelwasser beschleunigt werden. (*Journ. de Pharm. d'Anvers. Septemb. 1874. pag. 386.*). Dr. *G. V.*

Zur Nachweisung von Alkaloïden in Leichentheilen

veröffentlicht Prof. W. Schwanert eine Arbeit, die ich der Wichtigkeit der Sache wegen etwas ausführlicher, als sonst bei Auszügen zu geschehen pflegt, mittheile. Bei der Unter-

suchung von bereits in Fäulniss übergegangenen Gedärmen, Leber und Milz eines plötzlich verstorbenen Kindes stiess derselbe, als er nach Stas-Otto's Methode die erhaltenen Aetherauszüge der gereinigten alkalisch gemachten Auszüge der Leichentheile durch Destillation von Aether befreit hatte, auf einen in sehr geringer Menge zurückbleibenden, flüssigen, flüchtigen und eigenthümlich riechenden basischen Körper. Coniin oder Nicotin war derselbe nicht; Verfasser vermuthete, dass es eine beim Faulen der Organe gebildete Base sei. Zur Constatirung untersuchte er eine grosse Quantität von Organen einer menschlichen Leiche, die bei etwa 30° 16 Tage gestanden hatten und völlig in Fäulniss übergegangen waren.

Er erhielt dasselbe gelbliche, nach Propylamin riechende, etwas widerlich, aber nicht bitter schmeckende Oel. Dasselbe verfliegt beim Erwärmen rasch und vollständig und bläut stark rothes Lackmuspapier. In verdünnter HCl gelöst, lässt es beim Verdunsten leicht zerfliessliche, weisse Krystalldrüsen zurück, die aus kleinen spitzen Nadeln bestehen, leicht in H^2O, schwerer in C^2H^5OH löslich sind und auf Zusatz von NaOH weisse, unangenehm riechende Dämpfe entwickeln. Die weingeistige Lösung der salzsauren Verbindung giebt mit $PtCl^4$ einen schmutziggelben, mit $AuCl^3$ einen blassgelben amorphen und mit $HgCl^2$ einen weissen krystallinischen Niederschlag. Der vom Verfasser erhaltene Körper gleicht in seinem Verhalten gegen Reagentien, seiner nicht krystallinischen Beschaffenheit und dem Fehlen eines bitteren Geschmacks dem alkaloïdartigen Körper, welchen Rörsch und Fassbender aus Leber, Milz und Nieren darstellten; jedoch konnte ihn Prof. Schwanert nicht wie diese auch aus sauren, sondern nur aus alkalisch gemachten Auszügen mit Aether ausschütteln. Rörsch und Fassbender nehmen an, dass der von ihnen dargestellte Körper aus der Leber stammt, wogegen Verfasser vermuthet, dass der seinige ein Zersetzungsproduct auch anderer thierischer Organe bei ihrer Fäulniss ist, da er ihm bei öfterer Untersuchung frischer Leichentheile noch nicht vorgekommen ist, und empfiehlt schliesslich Vorsicht bei gerichtlich chemischen Untersuchungen auf Alkaloïde, wenngleich eine Verwechslung dieses basischen Körpers mit den an gleicher Stelle auftreten könnenden Coniin und Nicotin wegen seiner physikalischen Eigenschaften nicht leicht möglich ist. (*Ber. d. d. chem. Ges. VII. 1332.*). *C. J.*

Ueber Alkoholbestimmung.

Unter dem Namen „Ebullioscop“ hat Brossard-Vidal ein Instrument construirt, welches erlaubt, eine weingeisthaltige Flüssigkeit zum Sieden zu bringen und den Siedepunkt abzulesen, ohne dass vorher Alkohol entweicht. Aus dem Siedepunkt kann dann mit Hilfe einer beigegebenen Tabelle der Alkoholgehalt von Bier, Wein, Branntwein u. s. w. mit um so grösserer Sicherheit berechnet werden, als derselbe erfahrungsgemäss durch einen Gehalt der Flüssigkeit an Zucker, Harzen, Citronensäure und Weinsäure nicht beeinflusst wird. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XX. pag. 107.*). Dr. *G. V.*

Ueber Prüfung des Kirschbranntweins.

Es wird schon lange über die Unzuverlässigkeit der Prüfungsmethode des Kirschenwassers mittelst Guajacspähnen oder Guajactinktur, durch welche das ächte Product angeblich immer blau gefärbt werden soll, geklagt. Boussingault hat in überzeugender Weise nachgewiesen, dass unzweifelhaft ächter Kirschbranntwein diese Reaktion mitunter nicht giebt, während sie auf der anderen Seite häufig genug bei Falsificaten, z. B. bei Zwetschenbranntwein eintritt. Bouis fand den wirklichen Grund der Blaufärbung und damit die Aufklärung der verwirrenden Widersprüche in einem Kupfergehalt des Destillats, welcher vom Gebrauch nicht oxydfrei gehaltener Destillationsapparate herrührt und in das Product gelangt, wenn freie Säure, sei es nun Blausäure oder Essigsäure vorhanden ist. Man wird hiernach wieder auf Geruch und Geschmack als Kriterien der Aechtheit des Kirschenwassers zurückgreifen müssen. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. pag. 417.*). Dr. *G. V.*

Natürliche Sulfite durch saures schwefelsaures Kali zu unterscheiden.

Jannettaz wendet krystallisirtes saures schwefelsaures Kali, welches 1 Aeq. basisches Wasser enthält, ferner geschmolzenes saures schwefelsaures Kali, in welchem etwas basisches Wasser zurück bleibt, wenn es nicht zu stark erhitzt wurde und endlich die Auflösung dieses Salzes an.

Am besten ist jedoch das krystallisirte Salz, weil die Feuchtigkeit die Reaction begünstigt und man gewiss ist, dass es sein Aeq. basisches Wasser enthält. Wird dieses mit natürlichen Monosulfiten in einem Mörser zusammengerieben, so kann man folgende Wirkung auf verschiedene Sufilte wahrnehmen.

Bleiglanz, PbS, giebt eine intensive Reaction.

Alabandin, MnS, giebt eine energische Reaction.

Blende, ZnS, giebt eine viel schwächere Reaction.

Greenockit, CdS, giebt eine merkliche Reaction.

Millerit, NiS, giebt eine schwache Reaction, wenn es böhmischer ist, dagegen gar keine Reaction giebt der nordamerikanische.

Chalcosin, argyrose, Cinnoben geben keine Reaction, zusammengesinterte Blende von Raibel, Carinthia, reagiren energischer, als die aus der Dauphiné. Sie enthält etwas Monoeisen- und Cadmium- sulfit neben etwas Bleisulfit.

II. Die Wirkung desselben Salzes auf Sulfite der Formel $M^n S^{n+1}$ ist folgende.

Pyrrhotin Fe^7S^8 (Berzelius) zeigt eine schwache, aber deutliche Reaction, wie die Bodenmais-, Piemont- und Chiliarten. Troilit (Stan. Meunier) ebenso.

Essigsaures Bleipapier wurde in allen angegebenen Fällen mehr oder weniger rasch gebräunt. Wurde es über den Mörser bei Bleiglanz und Allabandin gehalten, so trat die Bräunung sofort, und sehr rasch bei Blende und Pyrrhotin ein.

Cubische Eisenpyrite, Marcassit, Chalcopyrit, Smaltin, Cobaltin, Stibin, Bismuthin, Boulangerit, Haidingerit, Bournonit, Jamesonit, Zinkenit geben keine deutliche Schwefelwasserstoffreaction. Dahingegen gab Steinmannit wie Bleiglanz, ebenso Lobellit von Ifvena (Schweden) starke Gasentwickelungen.

Saure schwefelsaure Kalilösung verhielt sich folgendermassen:

Auf Alabandin wirkt sie intensiver ein und SH wird unter lebhaftem Aufwallen in der Flüssigkeit entwickelt. Diese Reaction ist deutlich, wenn auch langsamer bei Bleiglanz, noch weniger bei Blende und Null bei den anderen natürlichen Monosulfiten. Dahingegen entwickelt diese Lösung aus künstlichem und geschmolzenem Eisenmonosulfit regelmässig und anhaltend SH-blasen. Pyrrhotin oder Troilitpulver lassen in dieser Lösung keine Gasent-

wickelung erkennen, es sei denn, dass sie damit gekocht werden.

1) Man kann demnach durch saures schwefelsaures Kali Bleiglanz erkennen, welcher mit gewissen Blendesorten und Magnetpyriten verwechselt wird. So kann er in zusammengesetzten Sulfiten, wie der Boulangerit von Oerlohr, in welchem Bleiglanz im freien Zustand vorkommt, erkannt und diese von dem Boulangerit vom Wolfsberg (Harz) und von dem aus Schweden unterschieden werden. Letztere bleiben unter denselben Bedingungen ganz geruchlos. Steinmannit zeigt wohl dieselbe Reaction wie Bleiglanz, derselbe wird aber allgemein für antimonhaltigen Bleiglanz gehalten.

2) Die Reaction auf Alabadin, MnS, zeigt einen deutlichen Unterschied, um es von Hanerit, MnS^2, zu unterscheiden.

3) Pyrrhotin oder Magnetpyrite können in Gemischen mit andern Sulfiten und besonders mit Eisenbisulfiten (Cubischer Pyrit, Marcassit) unterschieden werden. (*The americain Chemist. June 1874. Nr. 450; aus d. Comptes rendus de l'academie des sciences*). *Bl.*

Schwefelbestimmung in Mineralkohlen und Coaks.

Die verschiedenen zu diesen Zwecken üblichen Methoden sind von A. Eschka geprüft und ist in Folgendem das Resultat seiner Prüfungen mitgetheilt.

Die Methode der Schwefelbestimmung, welche auf der Verbrennung der mit kohlensaurem Natron gemengten Kohle in einer Glasröhre im Sauerstoffstrome beruhet, liefert gute Resultate, da der gesammte Schwefel als schwefelsaures Natron in dem Gemenge zurückbleibt. Durch oxydirende Säuren — Salzsäure mit chlorsaurem Kali, Salpetersäure, Königswasser — lässt sich der in Kohlen enthaltene Schwefel nur unvollständig in Lösung bringen. Die Verpuffung mit Salpeter oder chlorsaurem Kali bewährte sich. Besonders empfiehlt Eschka jedoch folgende Methode. Man mischt 1 g. der möglichst fein geriebenen Probesubstanz mit 1 g. gebrannter Magnesia und 0,5 g. entwässertem kohlensauren Natron innig und erhitzt in einem unbedeckten, schief liegenden Platintiegel über der Lampe in der Art, dass blos die untere Hälfte desselben ins Glühen kommt. Die Verbrennung kann durch Umrühren vermittelst eines Platindrahtes befördert werden. Nachdem die Kohle völlig verbrannt ist, was man aus dem Uebergange der grauen in eine gelbliche oder bräunliche

Farbe des Gemenges leicht erkennt, wird das völlig erkaltete Gemenge mit 0,5 bis 1,0 g. salpetersaurem Ammoniak im Tiegel mit Hilfe eines Glasstabes innig verrieben und von Neuem mit aufgelegtem Deckel 5 bis 10 Minuten hindurch geglüht. Das Gemenge, welches nach dem Glühen Pulverform beibehalten hat, wird mit Wasser aufgenommen, erwärmt, filtrirt und auf ca. 150 C.C. gebracht, darauf mit Chlorwasserstoffsäure schwach sauer gemacht. Das Filtrat wird sodann in der Siedhitze mit Chlorbaryum versetzt, und der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, gewaschen und gewogen. Das Filtriren und Auswaschen geht rasch von statten, und da wenig Soda verwendet wird, erfordert das Ansäuren wenig Säure. (*Oesterreich. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1874, 111. Dingler's Polyt. J. Bd. CCXII, 403.*). *Kr.*

Untersuchung des Rohanthracens auf seinen Gehalt an Anthracen.

Den Reingehalt an Anthracen findet man im Rohanthracen nach T. H. Davis auf folgende Weise. Man nimmt 1 g. von der gut gemischten Probe des Rohanthracens und löst es in 40 bis 50 C.C. Eisessig auf, indem man es in einem Fläschchen damit kocht, bis der Inhalt des Fläschchens eine klare, gelbbraune Flüssigkeit geworden ist. Vorher hat man 10 g. Chromsäure in soviel Eisessig und Wasser, als zur Lösung derselben nothwendig ist, aufgelöst, und giesst dieselbe nun zu der Lösung des Anthracens, bis die Chromsäure im Ueberschuss vorhanden ist, ein Tropfen der Mischung also auf einer Silbermünze einen rothen Fleck von chromsaurem Silber hervorbringt. Man stellt dann die Mischung, in welcher nun ein gelblich grüner Niederschlag entstanden ist, bei Seite, und verdünnt nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser zu 200,0 C.C. Man lässt sie nun 6 bis 8 Stunden lang stehen und filtrirt sie darauf durch ein gewogenes, nass gemachtes Filter; man wäscht das auf dem Filter zurückgebliebene Anthrachinon zunächst mit destillirtem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit hell ist, dann ein- oder zweimal mit heisser schwacher Sodalösung, und endlich wieder mit destillirtem Wasser, bis das Ablaufende neutral reagirt. Das auf dem Filter befindliche Anthrachinon, muss nun ein schönes, gelbes, seidenartiges Ansehn haben; man trocknet es mit dem Filter bei 100° C., wägt, und zieht von dem gefundenen Gewichte das des Filters ab. Aus dem so erhaltenen Gewicht

des Anthrachinons berechnet man nun, nachdem man, wie Luck angegeben hat, (Zeitschrift für analytische Chemie, 1873, 347) 0,01 g. für das in dem Filtrat gebliebene Anthrachinon hinzugerechnet hat, den Anthracengehalt des untersuchten Rohanthracens. (*Nach den Chemical News, t. XXIX, p. 169. Dingl. Polyt. J. Bd. CCXIII, 452.*). *Kr.*

Bestimmung der Salpetersäure mit Indigo.

Die Anwendung des Indigo's zur Salpetersäurebestimmung ist schon mehrfach vorgeschlagen worden, jedoch gab sie meistens nicht befriedigende Resultate. Besonders bei der Untersuchung von Wässern, welche mehr oder weniger organische Substanz enthalten, findet eine so starke Trübung durch entstehende Oxydationsproducte des Indigo's statt, dass die Endreaction nicht mehr mit der erforderlichen Genauigkeit erkannt werden kann. Diese gefärbten Oxydationsproducte rühren jedoch nach Ferd. Fischer nur zum geringsten Theile von dem reinen Indigblau her, und sind vorwiegend den Verunreinigungen des käuflichen Indigo's oder Indigokarmin's zuzuschreiben. Die mit einer Lösung von Indigotin ($C^{16} H^{10} N^2 O^2$) versetzte Schwefelsäure behält ihre reine blaue Farbe beim Zutropfen des Wassers bis zu Ende der Reaction, wo sie in ein schwaches Grün übergeht. Die Salpetersäurebestimmung gewinnt hierdurch so sehr an Schärfe, dass sie ohne Bedenken für die gewöhnlichen Trinkwasseruntersuchungen zu empfehlen ist. — Während die Lösung des käuflichen Indigokarmins schon in kurzer Zeit an Wirkungswerth verliert, hält sich eine nach der in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, Bd. VI, p. 411 gegebenen Vorschrift durch Reduction des Indigo mit Traubenzucker, Alkohol und Natronlauge, Oxydation durch Luft und Lösen des gefällten Indigotins in Schwefelsäure hergestellte Titrirflüssigkeit lange Zeit unverändert. Die Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwässern führt man nun nach F. Fischer in folgender Weise aus.

Zu 5 C.C. einer verdünnten Indigotinlösung und 30 C.C. reiner Schwefelsäure lässt man unter Umschütteln solange eine Salpeterlösung von bekanntem Gehalte (im Liter etwa 0,5 g.) zufliessen, bis die schön blaue Farbe der Flüssigkeit eben in ein schwaches Grün übergeht. Die Indigotinlösung wird dann passend soweit verdünnt, dass 1 C.C. derselben 0,0025 Milligrammäquivalent oder 0,2525 Millig. salpetersaurem

Kali entspricht. Selbstverständlich muss man sich durch Controlversuche von dem richtigen Gehalte dieser Lösung überzeugen. Zu 4 C. C. dieser Indigotinlösung und 20 C. C. Schwefelsäure lässt man in derselben Weise von dem zu untersuchenden Wasser aus einer in 0,1 C.C. geschnittenen Bürette bis zur schwach grünen Färbung zufliessen. — Da 4 C. C. Indigotinlösung 0,01 Milligrammäquivalent Salpetersäure entsprechen, so giebt 10, dividirt durch die Anzahl der verbrauchten C.C. Wasser, die Milligrammäquivalente Salpetersäure, welche in einem Liter enthalten sind. Wenn z. B. 4 C.C. Wasser erforderlich, so enthält 1 Liter 2,5 Milligrammäquivalente Salpetersäure, entsprechend 252,5 Milligramm salpetersaurem Kali. —

Giebt bei der Vorprüfung, welche nie zu unterlassen ist, 1 Tropfen des zu prüfenden Wassers mit Brucin und Schwefelsäure nur eine hellviolette Färbung, so werden 2 C.C., bei sehr geringer Färbung nur 1 C.C. Indigotin angewendet. Sind mehr als 8 C. C. Wasser erforderlich, so werden 100,0 C. C. auf 20,0 C. C. abgedampft, und hiermit wie gewöhnlich verfahren. Das Volumen der Schwefelsäure muss stets mindestens doppelt so gross sein, als das Volumen der Indigotinlösung und des Wassers zusammen; die Temperatur darf nicht unter 110° sinken. — Bei einiger Uebung gelingt es nach Fischer leicht, aus der Vorprüfung die passende Indigotinmenge zu ersehen, und die ganze Bestimmung in kaum 5 Minuten auszuführen, ohne grössere Fehler als 1 bis 3 Procent befürchten zu müssen. (*Dingler's Polyt. Journ. Bd. CCXIII, 423.*). *Kr.*

Analyse der holzessigsauren Kalke.

Das Verfahren von R. Fresenius beruht auf der Abscheidung des Kalkes mit Oxalsäure und Bestimmung der Acidität des Filtrates einerseits und der darin enthaltenen durch Kalk-Acetat zu fällenden Oxalsäure andrerseits.

Aus der sehr ausführlichen, mit vielen Belegen ausgestatteten Arbeit theilen wir nur die zur technischen Untersuchung gegebene Anleitung mit, welche auch das Wesentlichste der Methode enthält.

Man bringe 5 g. des zu untersuchenden essigsauren Kalkes in einen $^1/_4$ Ltr. Kolben, der auch bei 252,1 C.C. markirt ist, löst in etwa 150 C. C. Wasser und fügt, ohne zu filtriren, 70 C. C. Normaloxalsäure hinzu, indem man auf

252,1 C.C. verdünnt. Nach Verschluss mit einem Kautschukstopfen wird umgeschüttelt, dann absetzen gelassen und durch ein trocknes Filter unter Bedeckung des Trichters über 200 C.C. abfiltrirt.

Von diesem Filtrat nimmt man 100 C.C., färbt mit Lackmustinktur und titrirt mit Normalnatron auf blau. Um das Ende genau zu bestimmen, nimmt man Lackmus und Curcumapapier zu Hilfe. (Wir empfehlen lediglich für solche Zwecke, wo dunkle Flüssigkeiten acidimetrisch untersucht werden sollen, das mit Curcuma gefärbte dünne und glatte Filtrirpapier, welches, in lichtdichten Gefässen aufbewahrt, so empfindlich ist, dass eine Flüssigkeit, welche einen Tropfen $^1/_2$ normal Ammon in 200 C.C. destill. Wasser enthält, von der mit einem Glasstabe ein Tropfen auf das Curcumapapier gebracht wird, sogleich einen braunen, auch bei Lampenlicht sehr hervortretenden Rand erzeugt. Rothes Lackmuspapier ist weit weniger empfindlich und blaues zum Nachweis kleinen Säureüberschusses für schwache Säuren, wie Essigsäure, wenig zu empfehlen. D. Ref.).

Nachdem die Titrirung beendet, werden die dazu verbrauchten C.C. Natronlauge mit $2^1/_2$ multiplicirt, um die Acidität von 250 C.C. Lösung zu erfahren. (Die Füllung auf 252,1 geschieht nur, um den Fehler, den die Vernachlässigung des Raumes, welchen der getrocknete Niederschlag einnehmen würde, dessen von Fresenius angegebenes sp. Gew. 2,2202 beträgt, zu eliminiren.)

Man nimmt hierauf wiederum 100 C.C. des Filtrats heraus, versetzt diese mit reiner essigsaurer Kalklösung, erwärmt gelinde, lässt absetzen und bestimmt den abfiltrirten, ausgewaschenen, getrockneten und geglühten Niederschlag als kohlensauren Kalk. Man berechnet nun die seinem Gewichte entsprechende Menge Oxalsäure und die dieser wieder entsprechende Menge Natronlauge, welche wieder mit $2^1/_2$ zu multipliciren und dann von der vorher gefundenen abzuziehen wäre. Diese Berechnungsweise ist jedoch, wie Fresenius nachweist, dadurch sehr zu vereinfachen, dass man das Gewicht des aus 100 C.C. Filtrat gewonnenen kohlensauren Kalks in Grammen mit 50 multiplicirt und dadurch direct die Anzahl C.C. Normalnatronlauge erfährt, welche der in 250 C.C. Lösung enthaltenen freien Oxalsäure entsprechen und welche daher von der Gesammt-Natronlauge in Abzug zu bringen sind.

Der Rest ergiebt dann die Menge Natronlauge, welche der in der Substanz enthaltenen Menge Essigsäure nebst Beimengungen von Propion und Buttersäure entspricht.

Statt den aus oxalsaurem Kalk gewonnenen kohlensauren Kalk zu wägen, kann man ihn, wie auch Fresenius angiebt, mit Normalsalzsäure titriren. (Vielleicht wäre es aber noch einfacher, direct den mässig ausgewaschenen oxalsauren Kalk mit Chamäleon zu titriren und rasch und genau die Oxalsäure direct zu bestimmen. D. Ref.)

Für schwarze holzessigsaure Kalke hält Fresenius sein Verfahren für weniger geeignet. (*Zeitschr. f. anal. Chemie. 13. Jahrg. 2. Hft. S. 153.*). Dr. *E. F.*

Verhalten des Rothwein-Pigments.

Scheitz sagt im Oktoberhefte des Archivs, S. 331, er habe nach einem von Cottini und Fantopini empfohlenen Verfahren (Behandeln mit Salpetersäure) Rothwein geprüft, derselbe habe dabei eine gelbe Farbe angenommen und er ziehe daraus den Schluss, dass der Wein künstlich gefärbt sei, weil ächter französischer Rothwein eine solche Farbenveränderung durch Salpetersäure nicht erleide.

Ich habe aber bereits vor dritthalb Jahren in meiner Vierteljahresschr. für pr. Pharmacie, Bd. XXI, S. 263 gezeigt, dass jene Rothweinprobe ganz unbrauchbar ist. *W.*

Benzoin odoriferum Nees

untersuchte Morris Jones und fand Tannin, Harz, Wachs, Stärke, Zucker, Chlorophyll, Eiweiss und ein zur Cinnamylreihe gehöriges flüchtiges Oel. Die lufttrockne Rinde ergab 2,95 Proc. Asche mit Eisenoxyd, Kalk, Kali, Natron, Salzsäure und Kohlensäure, frei von Schwefelsäure und Phosphorsäure. (*American Journal of Pharmacy 1873. Vol. XLV. 4 th. Ser. Vol. III. p. 300 s.*). *R.*

C. Bücherschau.

Handbuch der Chemie von Gmelin-Kraut.

Empfehlung bedarf dieses bekannte und unentbehrliche Werk nicht und wurden auch schon in der früheren Anzeige die Vorzüge gebührend beleuchtet.

Weiter erschienen sind:

Bd. I, 4. und 5. Lieferung, enthaltend: Temperatur gasförmiger Körper, Dichte von Gasen und Dämpfen, Bewegung, specifische Wärme der Gase, Temperatur und Molekulargrösse fester Körper, Krystallformen.

Bd. II, Lief. 1—4. enthaltend Kalium, Rubidium, Caesium, Natrium, Lithium und Anfang von Baryum.

Bd. III, 11—16. Lieferung, enthaltend Quecksilber, Silber, Gold, Platin.

Jeder Theil ist eigentlich neu und bedeutend erweitert bearbeitet; eine ausführlichere Besprechung wird noch folgen, sobald ein oder einige vollendete Bände vorliegen. *E. R.*

Pharmacographia. A history of the principal drugs of vegetable origin met with in Great Britain and British India. By F. A. Flückiger, Professor in the University of Strassburg and D. Hanbury. London, Macmillan & Co. 1874. (Pharmacographie, Naturgeschichte der wichtigsten in England und Englisch-Ostindien gebräuchlichen vegetabilischen Drogen).

Unter diesem Titel präsentirt sich uns in der Form eines stattlichen etwa 700 Seiten starken Grossoctavbandes eines jener klassischen fachwissenschaftlichen Werke, welche durch Gründlichkeit der Behandlung und hohen praktischen Werth gleich sehr erfreuen. Die berufenen englischen Zeitschriften haben über dasselbe schon ein sehr günstiges Urtheil gefällt, welchem wir uns aus voller Ueberzeugung und rückhaltslos anschliessen. Die Vertreter der deutschen Pharmacie haben aber eine doppelte Veranlassung, sich über dieses Werk zu freuen, denn eine deutsche Kraft ist es, welche der bedeutendste engliche Pharmacologe Hanbury sich beigesellte, um ein mustergiltiges Werk über Waarenkunde den Apothekern Englands in die Hand geben zu können und damit einem wirklich empfundenen Bedürfniss abzuhelfen, denn Alles, was seit Jonathan Pareira dort auf diesem Gebiete geschrieben worden, beschränkt sich auf neue Bearbeitungen seines Werkes, in welchen die ausländischen Forschungen durchaus ungenügende Berücksichtigung fanden.

Flückiger und Hanbury repräsentiren die ersten Autoritäten Deutschlands wie Englands, auf dem Gebiete der Waarenkunde, sie verfügten über die reichen Hilfsmittel, welche ihnen die Bibliotheken, pharmacognostischen Sammlungen, Herbarien, sowie die lebhaften Handelsbeziehungen der englischen Metropole nach allen Seiten hin boten, und besassen einen reichen Schatz eigener neuer Beobachtungen und Forschungsresul-

tate, so dass die Trefflichkeit des vorliegenden Buches beinahe als nothwendige Folge der vorerwähnten Bedingungen erscheint. Wenn auch zunächst nur für englische Apotheker bestimmt, so wird doch auch dem deutschen Pharmaceuten darin gar Manches geboten, was er in der heimischen Literatur nicht findet und vor allen Dingen wird bei jeder künftigen Arbeit im Felde der Pharmacognosie Rücksicht auf den Inhalt dieses hier besprochenen Werkes genommen werden müssen, in welchem sich auch Andeutungen finden, in welcher Richtung sich spätere Detailforschungen noch empfehlen dürften.

Da neben den in die englische Pharmacopöe aufgenommenen Drogen auch eine gewisse Anzahl solcher der indischen Pharmacopöe sich beschrieben finden, so begegnen wir einer Reihe ungewohnter Namen; dahin gehören: Rhizoma Coptidis, Radix Cimicifugae, Gulancha, Semen Gynocardiae, Radix Toddaliae, Cortex Margosae, Cortex Soymidae, Semen Bonducellae, Fructus Diospyri, Folia Tylophorae, Semen Ispaghulae, Oleum Andropogonis etc. Die Anordnung des Ganzen ist eine botanische, mit den Ranunculaceen beginnend und mit den Algen abschliessend, wobei uns einige weniger bekannte Familiennamen aufstossen, z. B. Acanthaceen, Ebenaceen, und Bixineen. Sehen wir die in den einzelnen Kapiteln beobachtete Reihenfolge an, so finden wir den lateinischen Namen jeder Droge als Hauptüberschrift, ihm nachfolgend die etwaigen lateinischen Synonyme, dann die englischen, französischen und deutschen Benennungen. Hieran schliesst sich jeweils ein historischer Abschnitt, in der Regel sehr viel ausführlicher, als wir ihn sonst zu sehen gewohnt sind, und viel Neues bietend. Sind doch gerade für diese Specialität die Professoren Winkelmann in Heidelberg, Heyd in Stuttgart, Dümmichen in Strassburg u. A. mit ihrer Mitarbeit eingetreten.

Hinsichtlich der Abstammung sehen wir oft neue, aber wohl begründete Angaben auftauchen, so bei Rhizoma Iridis, Tragacantha, Gummi Acaciae, Balsamum tolutanum.

Das Gleiche gilt von den Mittheilungen über Gewinnung und Einsammlung der Drogen, zu welchem Zwecke ausser mannigfacher eigener Anschauung in vielen Fällen eingehende Ermittelungen angestellt wurden.

Die Beschreibung der äusseren Kennzeichen ist präcis und völlig ausreichend und dass über den anatomischen Bau nur das Wichtigste gesagt, im Uebrigen aber auf Berg's anatomischen Atlas der pharmaceutischen Waarenkunde und Flückiger's Grundlagen derselben hingewiesen wird, erscheint als ein wahrer Fortschritt, denn in dieser Richtung thun die neueren pharmacognostischen Werke, wenigstens für die Zwecke des Apothekers, offenbar des Guten zuviel.

Bei der Erörterung der chemischen Zusammensetzung werden die bekannteren Bestandtheile nur dem Namen nach, von den seltneren dagegen auch die Eigenschaften angegeben; dabei ist hinsichtlich der chemischen Formeln dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft die gleiche Rücksicht getragen, wie in anderen Theilen der modernen botanischen Terminologie.

Die Notizen über Produktionsmengen und Werthe, sowie über den Drogenhandel sind durchweg das Resultat eigener statistischer Erhebungen, welche in Folge des englischen Freihandelssystems und des sich hieraus ergebenden Mangels einer umfassenden Zollcontrole nichts weniger als leicht zu machen, bei manchen Drogen sogar überhaupt nicht möglich waren.

Die medicinische Anwendung ist nur kurz angedeutet, ein Eingehen auf Pharmacie und Therapie überhaupt principiell vermieden. Die Rubrik

Verfälschungen und Verwechslungen ist von dem so lange mitgeschleppten Ballast alter Angaben gründlich befreit und nur wirklich Beobachtetes angeführt.

Einzelne Kapitel, z. B. Opium und Cortex Cinchonae haben eine so sorgfältige Bearbeitung erfahren, dass sie als wahre Monographien gelten können, während viele Hunderte von Anmerkungen, in welchen auf die Angaben benutzter Werke Bezug genommen ist, von den umfassenden Quellen- und Literaturstudien Zeugniss ablegen.

Eine Uebersichtstafel und ein Sachregister, in welchem die vier benutzten Sprachen Stelle finden, erhöhen die Brauchbarkeit dieses Buches, dessen Anschaffung ich jedem Fachgenossen empfehlen muss, der auf eine wohlausgestattete Bibliothek hält.

Heidelberg, im December 1874. Dr. *G. Vulpius.*

Die chemische Werthbestimmung einiger stark-wirkender Droguen und der aus ihnen angefertigten Arzneimischungen von G. Dragendorff. St. Petersburg 1874, Verlag der Kaiserlichen Hofbuchhandlung H. Schmitzdorff (Karl Boettger).

Das vorliegende Werk rechtfertigt von Neuem den Ruf seines um die forensische Chemie hochverdienten Verfassers, und ist der Name des letzteren an und für sich schon die beste Empfehlung für ersteres. —

Das Werk zerfällt in 14 grössere Abschnitte, in denen Aconitum Napellus, Aconitum ferox, Belladonna, Stramonium, Hyoscyamus, Ipecacuanha, Conium, Nicotiana, Guaranna, Semina Strychni und Ignatii, Colchicum, Opium, Chelidonium, Cantharides, Aloë und die aus diesen Körpern dargestellten Präparate abgehandelt werden. Um den Beweis zu liefern, mit welcher eingehenden Sorgfalt dieses geschehen ist, wird es genügen, wenn wir kurz den Inhalt des ersten Abschnittes anführen, der von Aconitum Napellus handelt. Dieser Abschnitt zerfällt wieder in zwölf Paragraphen.

§ 1. Als wirksamer Bestandtheil der Herba und der Tubera Aconiti hat sich das Aconitin ergeben, dem nach Duquesnel die Zusammensetzung $C^{27}H^{40}NO^{10}$ zukommt.

§ 2. Es werden mehrere Methoden angegeben, um sich von der Gegenwart des Aconitin's in einem zu untersuchenden Präparate zu überzeugen; hierauf folgen in

§ 3. mehrere Methoden zur quantitativen Bestimmung des Aconitins. Dieselben sind mit so grosser Klarheit beschrieben, dass es nicht allzuschwer fallen wird, nach ihnen in diesem selbst für den geübteren Chemiker ziemlich schwierigen Gebiete zuverlässige Resultate zu erhalten.

§ 4. In diesem Unterabschnitte wird die Werthbestimmung der Aconitknollen nach ihrem Gehalte an Aconitin besprochen, und zeigt, wie dieselbe sicher und wenig zeitraubend ausgeführt werden kann.

§ 5 und 6 enthalten noch sich auf den vorigen Abschnitt beziehende Bemerkungen; in

§ 7 wird ausschliesslich die Untersuchung der Herba Aconiti besprochen, und sind hier zwei Tabellen eingeschaltet, in denen der Aconitingehalt nach den verschiedenen Pflanzentheilen und Vegetationsperioden angeführt wird.

§ 8 handelt von der Aconitinbestimmung in der spirituösen und der ätherischen Aconittinctur, während der

§ 9 der Untersuchung des Aconitextractes gewidmet ist, wie
§ 10 dem Extractum Aconiti cum Dextrino und
§ 11 dem Emplastrum Aconiti.
§ 12 enthält eine Beurtheilung der verschiedenen zur Bestimmung des Aconitins vorgeschlagenen Methoden von Seiten des Verfassers neben ergänzenden Bemerkungen desselben.

Wie man aus dieser kurzen Wiedergabe des Inhaltes eines Abschnittes des Werkes gesehen haben wird, ist dasselbe als eine schätzenswerthe Bereicherung der einschlägigen Litteratur zu betrachten, und wird sowohl Apothekern wie forensischen Chemikern sehr willkommen sein. Es wäre nur zu wünschen, dass in derselben Weise, wie es von Dragendorff geschieht, eine grössere Anzahl pharmaceutischer Präparate behandelt wird, damit man zur Bestimmung ihres Wirkungswerthes sichern Gesichtspunkt besitzt, und das Misstrauen, welches die Aerzte heute in die Mehrzahl der sogenannten galenischen Präparate, wohl nicht immer mit Unrecht, setzen, beseitigt werden kann, während wir bis jetzt bei der Mehrzahl dieser Präparate auf individuelle Untersuchungsmittel, wie Geschmack und Geruch, angewiesen sind, welchen natürlich nur ein sehr untergeordneter Werth zugestanden werden kann. Dragendorff hat das Verdienst, diese Lücke bei einer Anzahl der wichtigsten Präparate ausgefüllt zu haben, und wollen wir hoffen, dass dieses Feld bald von Mehreren in ebenso ausgezeichneter Weise bearbeitet wird, wie es vom genannten Verfasser des vorliegenden Werkes geschehen ist. —

Jena. Dr. *Kayser.*

Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie von Med.-Rath Dr. Wiggers, Professor in Göttingen und Dr. A. Husemann, Professor in Chur. Neue Folge des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmaceutischen Jahresberichts. 8. Jahrgang 1873. (Der ganzen Folge drei und dreissigster Jahrgang. Mit einer lithographirten Tafel. Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag 1874. 618 S.)

Der vorliegende Jahrgang steht an Reichhaltigkeit seinen Vorgängern nicht nach; bei Besprechung desselben werde ich mir erlauben, einige Artikel besonders hervorzuheben, ohne darauf Anspruch zu machen, dass damit die interessantesten Gegenstände, welche uns geboten werden, erschöpft wären.

Ueber die Natur des Chlorophylls werden Versuche von Hartsen mitgetheilt, welche, ohne selbst erschöpfend zu sein, die Resultate Fremy's und Ac's in Frage stellen. — In der Cetraria islandica sind durch Berg zwei isomere Kohlehydrate nachgewiesen, von denen das eine (Lichenin) in kaltem Wasser nur aufquillt und durch Jod nicht blau wird, das andere (Jodbläuender Stoff) in kaltem Wasser löslich ist und durch Jod blau gefärbt wird; von ersterem wurden 20 %, von letzterem 11,5 % erhalten. —

Agropyrum repens. Müller hat gefunden, dass der von ihm und Ludwig als Gummi bezeichnete Stoff eine dem Inulin sich anschliessende Stärkeart, die er Triticin nennt, und dass der in den Quecken vorkommende Zucker nur Fruchtzucker ist. —

Ueber Chinawurzel liegt eine Arbeit Sandahls, über Cubeben von Schulze vor. — Um zu ermitteln, ob ein Hopfen geschwefelt ist, wird von Heidenreich die Verwendung von Natriumamalgam statt Zink vorgeschlagen. — In Pappelknospen ist von Piccard ein neues Chromogen, Chrysin, dessen chemisches Verhalten näher studirt wurde, nachgewiesen. — Die Nativelleschen Untersuchungen über die Bestandtheile der Digitalis sind von Goerz im allgemeinen bestätigt, nur fand er das von ihm selbst bereitete Digitalinum crystallisatum ganz unwirksam, während ein aus Paris bezogenes die davon angegebenen heftigen Wirkungen zeigte. Dieser Widerspruch konnte wegen der geringen Menge des vorliegenden Materials nicht gelöst werden. — Caffeebohnen wurden von Wegrich untersucht; von 25 Sorten giebt eine Tabelle Auskunft über Preis, Gehalt an Coffein, Asche, Kali, Phosphorsäure. Auch über Sacca-Caffee finden wir Mittheilungen. — Von den Substitutionen der Ipecacuanha sind Ipec. striata major et minor beschrieben. — Den Chinarinden sind wieder ausführliche Betrachtungen gewidmet, die auf Cultur, Erkennung und Alkaloïdgehalt Bezug haben. Nach den Untersuchungen von Moens haben mehre der auf Java cultivirten Rinden von Cinchona Calysaya 10—11% Chinin enthalten. — Ueber arabisches Ammoniacum, welches in seinen Eigenschaften so sehr vom officinellen persischen abweicht, dass es nicht statt desselben verwendet werden darf, liegen genaue Berichte vor. — Hanbury hat ausführliche, durch Abbildungen erläuterte, Angaben über die Stammpflanze der Rad. Pareir. brav. gemacht und ist zu dem Schlusse gekommen, dass nur die von Chondodendron tomentosum stammende Verwendung finden dürfe. — Auch über Aconitum, Opium und Thee liegen neuere Untersuchungen vor. — Schweikert hält die Prüfung des Perubalsams mit concentrirter Schwefelsäure für durchaus unzuverlässig, die Hager's mit Petroleumäther für die beste; Rump zieht aus letzterer andere Schlüsse, als Hager. — Aus den Analysen Fumouzes von Canthariden aus verschiedenen Gegenden und verschiedenen Jahren wird gefolgert, dass ein Cantharidingehalt von 0,4—0,3% gefordert werden könne, die Forderung von 0,5% aber zu hoch sei.

Unter den Miscellen finden wir auch die Arzneipflanzen der Eingeborenen auf den Philippinen, Marokkanische Heilmittel und solche anderer Länder angegeben.

Nachdem dann die von Hager angeregte Frage, was unter Trübung zu verstehen, ferner die unerfüllbaren Forderungen der Pharmacopoea Germanica besprochen, wird zur speciellen Pharmacie übergegangen. — Ausführlich wird über Sauerstoff und Ozon berichtet und die Ansicht mehrer Forscher mitgetheilt, dass das von Krebs & Kroll in den Handel gebrachte Ozonwasser kein Ozon enthalte, dieses überhaupt nicht im Wasser löslich sei; nach Carius soll dennoch Aufnahme durch Wasser stattfinden. — Die Reichardt'schen Trinkwasseruntersuchungen, die Ansichten verschiedener Chemiker über die Bleikammerkrystalle, das Verhalten einer Mischung concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure beim Erhitzen, die Untersuchungen Zinno's über Jodschwefelsäure und Jodarsensäure sind erwähnt. — Hübner stimmt mit Humpert darin überein, dass die Endproducte beim Einleiten gasförmigen Arsenwasserstoffs in concentrirte Schwefelsäure metallisches Arsen und Schwefelarsen sind, lässt es aber unentschieden, ob die Annahme Humpert's, dass die Abscheidung eines festen Arsenwasserstoffs vorhergehe, begründet sei. — Die Schwefelantimonpräparate der brittischen und nordamerikanischen Pharmacopöe sind ausführlich besprochen, auch über Bestimmung des Blausäuregehalts in Aq. Laurocerasi und über verschiedene Methoden, Brom- und Jodkalium zu prüfen, ist referirt. — Von Ficinus wird Tartarus boraxatus in Lamellis,

welcher luftbeständig und schwerlöslich ist, als zum pharmaceutischen Gebrauche ungeeignet characterisirt. — Göpner betrachtet Chlorkalk als CaO + Cl oder 2 CaO + 2 Cl; etwaiger Gehalt an Chlorcalcium sei von Nebenumständen abhängig. Von Wolters ist eine neue Prüfungsmethode des Chlorkalks angegeben. — Für Magnesia sulfurica haben Merck und Marquardt die Forderung der Pharmac. Germ., einer völligen Abwesenheit von schwefelsaurem Alkali, unerreichbar gefunden. — Nach Heräus ist die beste Qualität seines Ferrum reductum von dunkelgrauer Farbe und enthält etwa 70 % metallischen Eisens; werden die Reductionsröhren mit verhältnissmässig grösseren Quantitäten Eisenoxyd beschickt, so resultiren Producte von grauschwarzer (25—30 % Eisen) und schwarzer Farbe (5—8 % Metall). Nach ihm sowohl, wie nach Merck und Marquardt ist ein Präparat von schwarzer Farbe und den sonstigen von der Pharmac. Germ. verlangten Eigenschaften nicht zu liefern. — Der Einfluss des Lichtes auf Eisenpräparate, ferner geschmacklose Eisensalze, Eisenpräparate in Lamellen, Liq. ferri acetici und Extr. ferri pom. werden besprochen. Ueber die Reinigung des Wismuths von Arsen und Schwefel und über Darstellung von Bismuth. subnitric. & carbonic. finden sich Mittheilungen. — Williams empfiehlt zur Befreiung des Quecksilberjodürs von Jodid heisses Ausziehen mit Chlornatriumlösung. Bullot fand ein Quecksilberchlorid rosanilinhaltig. Für Bereitung des elainsauren Quecksilberoxyds, welches in New-York häufig von Aerzten verlangt wird, ist eine Vorschrift gegeben. —

Hinsichtlich der streitigen Angaben Hager's und Mohr's, ob zur Darstellung von Essigsäure 1 oder 2 Atome Schwefelsäure genommen werden sollen, sind neuere Versuche von Mohr, Buchner, Maschke und Hirsch mitgetheilt. — Bei Acid. lacticum wird auf das von der Pharmac. Germ. geforderte zu hohe specif. Gewicht aufmerksam gemacht und bei Acid. citricum Graeger's Empfehlung, dieselbe aus Kronsbeeren darzustellen, erwähnt. — Löwe hält Acid. gallotannicum nicht für ein Glucosid, und betrachtet die Umwandlung derselben in Gallussäure und dieser letzteren umgekehrt in Gallusgerbsäure auf Assimilirung und Wiederabscheidung von 2 Atom Wasser (unter Umlagerung der Atome) beruhend. —

Von Scheibler sind zwei neue Phosphorwolframsäuren beschrieben, welche sich zur ersten Abscheidung von Alkaloiden besonders eignen sollen. — Kalkbruner hat über die Reaction von Eisenchlorid und Kaliumeisencyanid auf Morphium (Kieffer) ausführliche Mittheilungen gemacht und dieselbe Reactionsweise auf manche andere Körper angewandt. Nadler hat in einer Lösung von Kupferoxyd in Ammoniac ein werthvolles Reagens auf Morphium gefunden. — Ueber Chinabasen sind Untersuchungen vieler Forscher mitgetheilt. — Homolle bereitete krystallisirtes Digitalin und studirte dessen Eigenschaften, Flückiger prüfte das Verhalten eines nach Nativelles Verfahren dargestellten Digitalins. — Berthelot hat Versuche mit Santonin angestellt und seine Ansicht, dass dasselbe ein Phenol sei, bestätigt gefunden, dagegen sind die von Hesse erlangten Resultate dieser Ansicht wenig günstig. Letzterer betrachtet das Santonin als Anhydrid der Santoninsäure, welche auch von Cannizzaro und Sestini dargestellt zu sein scheint. Wiggers vermuthet isomerische Körper, da die Eigenschaften variiren. — Ueber die Wirkungen mehrer Sorten käuflichen Pepsins sind vergleichende Versuche von Zuntz mitgetheilt; Sellden berichtet über neue Erfahrungen hinsichtlich der Bereitungsweise. — Interessante Mittheilungen finden sich über die Darstellung des Glycerins in der Fabrik von F. A. Sarg's Sohn & Co., welche Firma auch krystallisirtes Glycerin nach Kraut's Methode liefert. — Ferner wird das Verfahren zur Darstellung des Chloralhydrats, welches in der chemischen Fabrik

auf Aktien zu Berlin (täglich werden 500 Pfund bereitet) befolgt wird, genauer beschrieben. Hinsichtlich des Säuregehalts hat Hager gefunden, dass eine alkoholische Lösung guten Chloralhydrats Lackmus nicht röthet. Eine Werthprüfung durch Ermittlung der durch Behandeln mit Alkalien gebildeten Menge Ameisensäure wird empfohlen. — Ueber Chloroform liegen viele neue Beobachtungen vor. — Prüfung des rohen Amylalkohol mit Rücksicht auf zollfreie Einfuhr in England, wo derselbe ausgedehnte technische Anwendung findet, wird von Ulex mitgetheilt. — Werthvolle Prüfungen ätherischer Oele, hinsichtlich ihres Verhaltens zu Alkohol hat Dragendorff vorgenommen. — Die Angaben Werner's, Hager's & Kostka's über Extract-Ausbeuten sind in tabellarischer Form gegeben. Ueber Extract. malti finden wir Referate der Arbeiten von Jassoy und Wolfrum, über Extr. carnis die Analysen verschiedener Sorten und eine Vorschrift für Solutio carnis. — Zur raschen Bestimmung des Alkoholgehalts in Tinkturen empfiehlt Rosenblat Schütteln mit Chloroform in einer in Zehntelkubikcentimeter getheilten Bürette. — Unter den Miscellen werden manche Handelsartikel abgehandelt und die Erfahrungen Eckstein's über die Wirkung verschiedener Desinfectionsmittel mitgetheilt; vom Referenten wird eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure als besonders geeignet empfohlen. — Den Schluss dieser Abtheilung bilden Berichte über 54 Geheimmittel.

Der toxicologische Theil bringt Vergiftungen durch Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphor, Arsen und Anilinfarben; bei einer Phosphorvergiftung hat die sofortige Gabe von 30 g. nicht rectificirten Terpenthinöls günstig gewirkt. Die Wirkungen des Bromkaliums und Stickoxyduls, die Elimination des Quecksilbers werden besprochen; hinsichtlich des letzteren wird ein Fall erwähnt, wo die Milch einer Amme, welcher wegen Leberentzündung graue Salbe eingerieben war, quecksilberhaltig gefunden wurde. Von Bellini sind Versuche über die Verwandlungen des Calomels im Organismus angestellt. Ueber den von Reichardt nachgewiesenen Kupfergehalt von Wasser bei Anwendung kupferner Röhrenleitungen, über Bleivergiftungen, Resorption und Elimination des Bleis, über Aether und Chloroform als anästethische Mittel, über nachtheilige Wirkungen des längeren Gebrauchs von Chloralhydrat, über mehre durch Carbolsäure veranlasste Todesfälle, über die Wirkungen des Trimethylamins und verwandter Stoffe und über verschiedene Vergiftungen durch Morphium und Opium wird referirt. Von Görz wird die pulsmindernde Wirkung der Digitalis nicht dem Digitalin Nativelle's, sondern dem Digitaleïn zugeschrieben. Von Köhler ist das Verhalten des Saponin's studirt; über Nachweis fremder Bitterstoffe im Biere liegen Untersuchungen von Hoffstedt und Kubicky vor. Auch über die nachtheiligen Wirkungen verdorbener Nahrungsmittel und über die Untersuchungen Struve's, über einige Alkaloïde in gerichtlich chemischer Beziehung, sind Angaben gemacht.

Bissendorf, November 1874. *R. Kemper.*

Berichtigungen.

S. 233. Z. 4 von oben lies: „med." statt „ned."

S. 234. Z. 19 u. 20 von oben lies: „arsenigsaure" statt „arseniksaure."

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

3. Band, 4. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber die chemische Untersuchung der fossilen Kohlen (Braun- und Steinkohlen) für praktische Zwecke.

Von G. C. Wittstein in München.

Seit Jahren vielfach mit Prüfungen fossiler Brennmaterialien der verschiedensten Art beschäftigt, glaube ich in diesem Zweige der chemischen Analyse nach und nach eine nicht unbedeutende Uebung erworben zu haben und dabei zu einem Untersuchungsgange gelangt zu sein, welcher zwar (wie natürlich) viel Bekanntes enthält, aber in der Ausführungsweise so manche praktische Vortheile darbietet, dass die Veröffentlichung desselben gerechtfertigt sein dürfte.

Die Frage, ob irgend ein fossiles Brennmaterial Braunkohle oder Steinkohle (Schwarzkohle), ist nur selten an mich gerichtet worden, entweder weil man darüber schon im Reinen war oder zu sein glaubte, oder weil man auf solche Unterscheidung keinen besondern Werth legte. Demungeachtet will ich diese Frage hier nicht unberücksichtigt lassen und kurz das Mittel angeben, wodurch sie am einfachsten beantwortet werden kann. Man erhitzt eine Messerspitze voll der fein gepulverten Kohle mit etwa 5 g. Kalilauge von 1,12 spec. Gewicht einige Minuten lang und lässt dann erkalten. Hat die überstehende Lauge ihre Farblosigkeit beibehalten oder nur etwas in's Gelbliche verändert, so gehört die Kohle zur Stein- oder Schwarzkohle, während dunkelbraune bis zur Undurchsichtigkeit gehende Färbung von Braunkohle herrührt.

Dieses schon alte Unterscheidungsmittel hat noch stets seine Brauchbarkeit bewährt, und verdient den Vorzug vor einem später empfohlenen, welches darin besteht, dass man das wässerige Product der trocknen Destillation auf einen Gehalt an Essigsäure prüfen soll. Von der Braunkohle enthalte nemlich dasselbe diese Säure, von der Schwarzkohle dagegen nicht. — Ebenso unsicher wie die Destillation fällt die Unterscheidung zwischen beiden Kohlearten aus, wenn man ihren relativen Gehalt an Schwefel dabei zu Grunde legen will. Allerdings ist die Braunkohle durchweg reicher an Schwefel als die Schwarzkohle, aber ebenso unmöglich ist es, damit die Grenze zu bestimmen, wo jene aufhört und diese anfängt.

Je nachdem jedesmal eine neue Quantität der Kohle in Arbeit genommen werden muss, zerfällt die vollständige chemische Untersuchung derselben in 4 Theile, nemlich in die Bestimmung

I des Schwefels,
II des Wassers und der Aschenbestandtheile,
III des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, und
IV des Stickstoffs.

Da der Auftraggeber die Zusammensetzung der Kohle in dem Zustande, wie er sie geliefert hat, zu erfahren wünscht, und dieselbe beim Liegen an der Luft, zumal als Pulver, bekanntlich immer merklich am Gewichte verliert, so gebietet die Vorsicht, die Kohle gleich nach dem Empfange nicht nur fein zu reiben, sondern auch von dem Pulver sämmtliche vier Untersuchungsmengen gleich nacheinander abzuwägen. Diese Gewichtsmengen sollen für I: 1 g., für II: 10 g., für III: $^1/_2$ g. und für IV: 1 g. betragen.

I. Bestimmung des Schwefels.

Sie kann in einem Tiegel von Silber oder Platin vorgenommen werden, der aber so geräumig sein muss, dass er mindestens 30 g. Wasser fasst. Zu dem abgewogenen 1 g. Kohlenpulver mischt man in einem glatten Porzellanmörser 4 g. salpetersaures Kali und 2 g. entwässertes kohlensaures

Natron (letzteres hat den Zweck, die Heftigkeit der Einwirkung des Salpeters zu mildern), erhitzt den Tiegel nur soweit, dass sein Boden schwach glühet, und trägt das Pulvergemisch nach und nach messerspitzenweise ein. Gleich nach jedesmaligem Eintragen einer Portion legt man den Tiegeldeckel auf; es erfolgt darauf eine mässige Verpuffung, und erst wenn diese beendigt ist, trägt man eine neue Portion ein. Nach der letzten Verpuffung schabt man die Theile der Masse, welche bei diesem Processe gegen die innere Fläche des Deckels geschleudert sind und sich da locker angesetzt haben, in den Tiegel hinein, legt den Deckel wieder auf, verstärkt das Feuer bis zum vollständigen Glühen des Tiegels, unterhält es $^1/_4$ Stunde lang, zieht dann denselben aus der Flamme und drehet ihn in geneigter Lage so, dass die geschmolzene Masse sich hauptsächlich an der Seitenwand vertheilt, wodurch die spätere Einwirkung des Wassers erleichtert wird.

Die Masse erscheint nach dem Erkalten meist gelblichweiss, seltener grünlich oder grün, was dann ein sicheres Zeichen eines kleinen Mangangehalts ist, der übrigens nicht weiter berücksichtigt zu werden braucht und in Nr. II sich zum Eisen addirt.

Man behandelt sie mit Wasser, übersättigt die mehr oder weniger trübe Solution mit Salzsäure, wodurch sie viel heller, zuweilen auch vollkommen klar wird, filtrirt nöthigenfalls, fällt das Filtrat mit Baryumchlorid, und berechnet aus dem dadurch erhaltenen schwefelsauren Baryt den Schwefel. In den von mir untersuchten Braunkohlen stieg der Schwefel bis zu 7 Procent, in den Steinkohlen sank er bis auf kaum $^1/_5$ Procent herab. Von Schwefel vollkommen freie fossile Kohlen sind mir nie vorgekommen.

Bei der Präcipitation der durch die Verpuffung entstandenen Schwefelsäure will ich nicht unterlassen, auf eine Vorsichtsmaassregel aufmerksam zu machen, durch deren Nichtberücksichtigung der Schwefelgehalt möglicherweise zu hoch ausfällt. Da nemlich die Flüssigkeit noch viel Salpetersäure enthält, so kann es sich, wenn man einen grossen Ueber-

schuss von Chlorbaryum anwendet, ereignen, dass salpetersaurer Baryt entsteht, der, wie man weiss, sich mitunter dem schwefelsauren Baryt so fest anhängt, dass er aus dem Niederschlage durch Waschen mit Wasser nicht wieder zu entfernen ist. Ob diess stattgefunden, erkennt man daran, dass der Niederschlag beim Glühen salpetrige Dämpfe entwickelt und nach dem Glühen alkalisch reagirt. Man befreiet von dieser Verunreinigung den schwefelsauren Baryt durch Digeriren mit Salzsäure, wodurch der entstandene freie Baryt und der noch vorhandene salpetersaure Baryt in leicht wegzuwaschendes Chlorbaryum übergeführt werden.

Gegen die vorstehende summarische Bestimmung des Schwefels könnte eingewandt werden, dass dabei auch die Schwefelsäure mit inbegriffen ist, welche eventuell in der Kohle schon als Sulphat der einen oder andern Base (zunächst des Kalks) präexistirt. Ich habe daher wiederholt fossile Kohlen in dieser Richtung geprüft, indem ich sie in feinst gepulvertem Zustande mit warmem Wasser behandelte und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzte. Es entstand dadurch allerdings nach und nach eine, jedoch meist so geringe Trübung, dass sich das Sammeln und Wägen derselben nicht verlohnte. Zwar musste ich mir gestehen, dass der Kohle ein Gypsgehalt mittelst Wasser nicht vollständig entzogen werden kann, indem die dichte Beschaffenheit der Masse dem Eindringen des Wassers in das Innerste der Substanz Widerstand leistet, dass mithin eine genaue Bestimmung der präexistirenden Schwefelsäure auf diesem Wege kaum möglich ist. In Erwägung indessen, dass das Unterlassen einer solchen Bestimmung auf die Beurtheilung der Güte der Kohlen, was den Schwefelgehalt betrifft, ohne allen Einfluss ist, da die etwa präexistirende Schwefelsäure in der Asche verbleibt und der Schwefel sämmtlicher Schwefelsäure der Asche — welchen ich als unschädlichen Schwefel bezeichne — erst durch Abziehen von dem durch die Verpuffung mit Salpeter erhaltenen diejenige Schwefelmenge giebt, welche beim Brennen der Kohlen entweicht und die ich schädlichen Schwefel nenne, weil nur sie es ist,

welche frei wird und sich als schwefelige Säure nicht bloss durch lästigen Geruch, sondern auch durch andere üble Eigenschaften (Anfressen der Metallgeräthe, Zerstörung der Farben etc.) kennzeichnet.

II. Bestimmung des Wassers und der Aschenbestandtheile.

a) Die für diesen Theil der Untersuchung bestimmten 10 g. Kohlenpulver werden in einen circa 30 g. Wasser fassenden tarirten Platintiegel gethan, der Tiegel in ein metallenes Luftbad gestellt und bis auf 120° C. erhitzt. Es gelingt auch, bei 100° alles hygroskopische Wasser auszutreiben, aber erst in so unverhältnissmässig längerer Zeit, dass die Temperatur zweckmässig etwas höher angewandt wird, ohne sie jedoch so hoch zu treiben, dass die Kohle eine Zersetzung erleidet. Gleichwohl muss man sich auf eine $1^1/_2$ — 2 stündige Dauer bis zur Verjagung des letzten Rest's Wasser gefasst machen. Das Ende dieser Operation erkennt man leicht daran, dass eine auf den offenen Tubulus des Bades für einen Moment gelegte Glasplatte nicht mehr mit einem Hauche beschlägt. Dieser Tubulus wird dann verschlossen, die Lampe entfernt und der Tiegel gleich nach dem Erkalten gewogen. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Wassers an.

Es ist erstaunlich, welche grosse Quantitäten Wasser die fossilen Kohlen häufig enthalten können, ohne dass ihr Aeusseres auch nur eine Andeutung davon giebt, und selbst ihr Pulver nicht im Geringsten von feuchter Beschaffenheit ist, sondern ganz trocken erscheint. Dies erinnert an gewisse Salze mit viel Krystallwasser, und man fühlt sich fast versucht, wie bei diesen, auch bei den Kohlen anzunehmen, dass das Wasser nicht etwa mechanisch ihnen anhänge, sondern, wenn auch durch schwache Kräfte, chemisch gebunden sei. Zwar sind mir solche hohen Wasserprocente wie bei Alaun ($45^1/_2$), Borax (47), Glaubersalz (56), Natronphosphat (60), Soda (63), bei den Kohlen nicht begegnet; dagegen waren 20 Proc. nicht selten, hie und da selbst 30 und das Höchste einmal 35 Proc., während andererseits auch ein Herabgehen bis auf 2 Proc. beobachtet werden konnte.

b) Es folgt nun die Einäscherung der entwässerten Kohle. Wenn man damit zugleich die Beantwortung der Frage verbinden will, ob und in welchem Grade die Kohle der Verkokung fähig ist, so lässt man den Tiegel anfangs nicht offen, sondern mit dem Deckel so lange verschlossen, bis bei mässiger Glühhitze weder Rauch noch Flamme an den Fugen mehr sichtbar ist, und entfernt dann das Feuer. Der Inhalt erscheint jetzt entweder zu einer dichten porösen, fast geschmolzenen Masse (Backkohle), oder zu einer bloss zusammenhängenden Masse (Sinterkohle) vereinigt, oder er ist vulverig geblieben (Sandkohle).

Um die Einäscherung, welche mindestens ebenso viel Zeit erfordert als die Entwässerung, zu beschleunigen, giebt man dem Tiegel eine schiefe Stellung und rührt den Inhalt mit einem dicken Platindrahte fleissig, doch zur Verhütung des Stäubens vorsichtig um. Die Operation ist beendigt, wenn man im Tiegel kein Fünkchen mehr auftreten sieht; der nunmehrige Rückstand, die Asche, wird nach dem Erkalten gewogen.

Ebenso schwankend, wie der Gehalt der fossilen Kohlen an Wasser, ist der ihres Verbrennungsrückstandes; der höchste von mir beobachtete betrug 37, der niedrigste $1^1/_3$ Procent. Da die Asche stets Eisen enthält, so ist sie nie ganz weiss, sondern nüancirt je nach der Menge dieses Metalls vom Gelblichen bis in's schmutzig Ziegelrothe. Sie wird in ein Kölbchen geschüttet, Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht zugesetzt, 1 bis 2 Stunden digerirt. Die dabei ungelöst gebliebene Kieselerde abfiltrirt und das Filtrat mit Baryumchlorid gefällt. Der dadurch entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt enthält den sog. unschädlichen Schwefel (siehe oben), welcher von dem unter I ermittelten Gesammtschwefel abgezogen, als Rest den schädlichen Schwefel der Kohle giebt.

Die vom schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit wird von dem überschüssig angewandten Baryt durch Schwefelsäure befreiet und probweise mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, um zu erfahren, ob Kupfer (welches ich ein paar

Mal in Kohlen angetroffen habe) vorhanden ist, und im bejahenden Falle dasselbe mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Der Niederschlag wird durch Glühen in Kupfersulphür (Cu^2S) verwandelt und daraus das Kupfer berechnet. (Die bei diesem Glühen unvermeidliche theilweise und selbst völlige Oxydation des Kupfers stört die Berechnung nicht, denn 1 Aeq. S hat dieselbe Zahl wie 2 Aeq. O). In den Kohlen befindet sich das Kupfer gewiss stets als Sulphuret.

Hatte sich die Behandlung mit Schwefelwasserstoff nöthig erwiesen, so befindet sich das Eisen nunmehr im Zustande des Chlorürs in der Flüssigkeit, muss also mittelst Salpetersäure erst wieder in Chlorid übergeführt werden. Hierauf präcipitirt man mit Ammoniak Eisenoxyd, Thonerde, Mangan und Phosphorsäure.

Der gewaschene Niederschlag verliert beim Digeriren mit Kalilauge die Thonerde und Phosphorsäure. Die kalinische Flüssigkeit übersättigt man mit Essigsäure und lässt sie ein paar Stunden ruhig stehen. Hat sich eine flockige Ablagerung gebildet, so beweist dies die Gegenwart von Phosphorsäure (meist nur in Spuren zugegen), welche nun mit einem Theile der Thonerde zu in Essigsäure unlöslicher $Al^2O^3 + PO^5$ vereinigt ist. Nach Beseitigung dieses Niederschlags fällt man den grösseren Rest der Thonerde mit Ammoniak aus.

Der von der Kalilauge ungelöst gebliebene Theil des Ammoniakniederschlags besteht aus Eisenoxyd, enthält aber zuweilen auch kleine Mengen Mangan, über dessen An- oder Abwesenheit schon die Schmelzung mit Salpeter (I) Auskunft gegeben hat. Da die quantitative Bestimmung des Mangans im vorliegenden Falle zwecklos ist und beide Metalle nahezu gleiches Aequivalent haben, so betrachtet man bei der Berechnung auf Metall den ganzen Rückstand als Eisenoxyd. Die Aufführung des Eisens in den Kohlenanalysen als Metall und nicht als Oxyd rechtfertigt sich wohl hinlänglich durch die Annahme, dass dieses Metall von dem vorhandenen Schwefel so viel gebunden enthält, als erforderlich ist, um Doppelt-Schwefeleisen (FeS^2) zu bilden. Da die Kohlen durchweg aber reicher an Schwefel sind als an Eisen, so bleibt immer

noch ein gewisser Theil Schwefel im freien Zustande übrig. Dies schliesst natürlich nicht aus, dass nicht auch einmal das Umgekehrte eintreten, d. h. dass, statt eines Ueberschusses von Schwefel, ein solcher von Eisen vorkommen kann, in welchem Falle dieser Eisen-Ueberschuss nicht als Metall, sondern als Oxyd in das Resultat der Analyse eingesetzt werden müsste.

Aus der durch Ammoniak von Eisen etc. befreieten Flüssigkeit wird der Kalk mit Oxalsäure, und dann die Magnesia durch phosphorsaures Natron gefällt.

Auf Alkalien habe ich oft geprüft, aber entweder ganz vergebens oder mit so schwachem Erfolge, dass ich sie in späteren Untersuchungen von Kohlen unberücksichtigt lassen zu können glaubte. Die Prüfung ist wegen der nie fehlenden Magnesia etwas umständlich; man muss nemlich die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit erst durch Eintrocknen und Glühen von den Ammoniaksalzen befreien, dann den Glührückstand in Wasser lösen, mit Barytwasser Magnesia und Schwefelsäure (letztere rührt von dem oben bei der Ausfällung des überschüssigen Baryts angewandten Ueberschusse her) ausfällen, hierauf mit kohlensaurem Ammoniak den überschüssigen Baryt beseitigen, und in dem abermals eingetrockneten Filtrate die Alkalien suchen.

Da eine solche Prüfung möglicherweise ein positives Resultat geben kann, so ist es, um eine Zersplitterung des Materials zu vermeiden, besser, man wägt den von den Ammoniaksalzen durch Glühen befreieten, neben schwefelsaurer Magnesia eventuell noch schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron enthaltenden Rückstand, bestimmt darin Magnesia und Schwefelsäure, und ermittelt die Alkalien auf dem bekannten Wege der sog. indirecten Analyse durch Rechnung.

III. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Die bereits abgewogenen 0,500 g. Kohle werden, nach dem Trocknen bei 120° und abermaligem Wiegen, gleichwie ein organischer Körper entweder mit Kupferoxyd zuletzt im

Sauerstoffstrome oder mit chromsaurem Bleioxyde verbrannt, aus der dabei erhaltenen Kohlensäure der Kohlenstoff und aus dem Wasser der Wasserstoff berechnet. Statt den Sauerstoff aus einem Gasometer herzuleiten, ist es weit bequemer und ebenso genügend, ihn dadurch zu entwickeln, dass man in das hinterste Ende der Verbrennungsröhre etwa vier erbsengrosse Stücke geschmolzenen chlorsauren Kali's legt, dieselben durch eine Asbestschicht von dem Kupferoxyde getrennt hält, und dieses Rohrende erst zuletzt zum Glühen bringt.

IV. Bestimmung des Stickstoffs.

Da keine fossile Kohle frei von Stickstoff ist, und es bis jetzt noch an einem praktischen Verfahren zur directen Bestimmung des Sauerstoffs fehlt, dieser daher aus dem Verluste bestimmt werden muss, so ergiebt sich daraus die Nothwendigkeit, jeden andern Bestandtheil der Kohle, mithin auch den Stickstoff auf experimentellem Wege quantitativ festzustellen. Am besten geschieht dies durch Glühen der Kohle mit Natronkalk und dient dazu der abgewogene 1 g. des Pulvers, welcher aber vorher nicht entwässert zu werden braucht. Man lässt, wie bekannt, den in Ammoniak verwandelten Stickstoff von einer Säure absorbiren. Anfangs nahm man dazu Salzsäure, führte den entstandenen Salmiak in Platinsalmiak über, ermittelte darin durch Glühen den Platingehalt und berechnete daraus den Stickstoff. Dann wurde verdünnte Schwefelsäure empfohlen, der frei gebliebene Theil derselben mit Natronlauge titrirt, dadurch der von dem Ammoniak saturirte Theil gefunden und daraus der Stickstoff berechnet.

Obgleich die letztere Methode sehr beifällige Aufnahme gefunden hat, so muss ich sie doch verwerfen, weil die saure Flüssigkeit neben einem Minimum Ammoniak noch einen sehr grossen Ueberschuss von Säure enthält, deren genaue Titrirung immerhin eine missliche Sache ist, und der kleinste dabei vorkommende Fehler die Richtigkeit des Ergebnisses in hohem Grade trübt. Angenommen, die Kohle enthalte 1 Proc. Stickstoff (vielmehr wird man selten darin finden, 2 Proc. sind schon ganz unerhört), so beträgt dies von 1 g. Kohle 0,010 g.

Stickstoff, entsprechend 0,012 g. Ammoniak. Diese 12 Millig. Ammoniak sättigen 28 Millig. Schwefelsäure (SO^3). Da die vorgeschlagene Säure wohl nie weniger als 1 g. SO^3 enthält, so wird nur der 36ste Theil davon durch das Ammoniak abgestumpft, es bleiben mithin noch $^{35}/_{36}$ durch die Natronlauge zu neutralisiren, und ein paar Tropfen derselben mehr oder weniger sind daher im Stande, den Stickstoff merklich herabzudrücken oder zu erhöhen.

Ich bin daher bei der Salzsäure als Absorptionsmittel stehen geblieben, verwandle aber den entstandenen Salmiak nicht in Platinsalmiak, sondern wäge ihn direkt als solchen, indem ich die saure Flüssigkeit bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur, zuletzt auf einem tarirten Uhrglase, eintrockne. —

Hiermit wäre die Analyse der Kohle selbst beendigt. Es erübrigt nun noch die Ermittlung der Wärmeeinheiten durch Rechnung.

Unter Wärmeeinheit versteht man diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, 1 Kilog. Wasser um 1° C. zu erhöhen.

1 g. Kohlenstoff giebt beim Verbrennen zu Kohlensäure 8080 Wärmeeinheiten.

1 g. Wasserstoff giebt beim Verbrennen zu Wasser 34462 Wärmeeinheiten.

Die Wärmeeinheiten oder das Heizvermögen irgend einer Substanz erfährt man also, wenn man

1) den gefundenen Procentgehalt des Kohlenstoffs (aber als ächten Bruch ausgedrückt, d. h. durch 100 dividirt) mit 8080 multiplicirt;

2) den gefundenen Procentgehalt an freiem (nicht an Sauerstoff gebundenen) Wasserstoff (ebenfalls durch 100 dividirt) mit 34462 multiplicirt, und schliesslich beide Producte addirt.

Beispiel.

In einer Kohle sind gefunden worden

51,70 Kohlenstoff
3,49 Wasserstoff
10,32 Sauerstoff.

Dieser Sauerstoff bedarf 1,29 Wasserstoff zur Bildung von Wasser. Es bleiben daher 2,20 freier Wasserstoff übrig.

1) $0{,}5170 \times 8080 = 4177{,}3600$
2) $0{,}0220 \times 34462 = 758{,}1640$

Summa 4935,5240.

Also entspricht das Heizvermögen dieser Kohle 4935 Wärmeeinheiten.

Neuer Stoff in Hedera Helix (Epheu).

Von Dr. F. A. Hartsen in Cannes (Südfrankreich).

Hedera helix ist in chemischer Beziehung eine interessante Pflanze. Verschiedene eigenthümliche Stoffe sind darin vorgefunden worden, nemlich Hederinsäure und Hederagerbsäure. Siehe Husemann's „Pflanzenstoffe."

Der „Hederin" genannte Bitterstoff, welcher von Einigen als ein Alkaloïd betrachtet wird, wäre, nach unseren Untersuchungen, nichts weiter als die bitter schmeckende Hederingerbsäure.

Im südlichen Frankreich wird die Hedera wohl zum Waschen und zum Zusatz bei Bädern benutzt.

Als Nebenproduct bei der Chlorophyllbereitung erhielten wir aus Hederablättern einen Stoff, den wir längere Zeit für eine Fettsäure ansahen. Er bietet nemlich die Eigenthümlichkeit, dass er aus seiner Lösung in Lauge durch Kochsalz wieder gefällt wird (mit Laugen verbunden?) ebenso wie die Fettsäuren.

Bereitung. — Blätter von Hedera werden fein gehackt und mit Weingeist von 85 — 90° zu einem Brei gemacht. Man lässt diesen 24 Stunden stehen, presst aus, und destillirt die Flüssigkeit, um den Alkohol zu entfernen, bis dieselbe stark zu schäumen anfängt. Beim Erkalten setzt die Flüssigkeit einen sehr reichlichen flockigen Niederschlag ab, oder erstarrt sie sogar zu einem Brei. Man rührt mit Wasser an und filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält

Hederagerbsäure. Der Rückstand enthält unsere Substanz mit Chlorophyll und Fett gemischt.

Reinigungsverfahren. — Man wäscht den Rückstand mit Wasser, trocknet ihn, löst ihn in kochenden Weingeist, bei spontaner Verdampfung desselben wird unsere Substanz abgesetzt in Körnchen, welche aus mikroskopischen Schüppchen zusammengesetzt sind. Beigemischtes Chlorophyll und Fett entfernt man dadurch, dass man den Stoff trocknet und nachher mit etwas Benzin wäscht. Endlich empfiehlt es sich, ihn mit Wasser zu waschen, und aus Alkohol umzukrystallisiren (nöthigenfalls nochmals gereinigt mit Thierkohle.) — Man kann noch den Stoff in Lauge lösen und mit Salzsäure fällen, jedoch könnte er bei diesem Verfahren auch schon verändert werden.

Dieser Stoff bildet ein leichtes Pulver, aus mikroskopischen Schüppchen bestehend. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzin, leicht löslich in kochendem Weingeist. Dem Wasser verleiht er die Eigenschaft, stark zu schäumen.

Durch diese Eigenschaft ist er dem Saponin verwandt, ist jedoch nicht leicht löslich im Wasser wie dieses. Auch scheint derselbe nicht giftig zu sein wie das Saponin. Wenigstens hat man uns versichert, dass für Ziegen die Hederablätter eine beliebte Nahrung sind.

Mit Kalilauge und mit Natronlauge wird die Substanz so zu sagen verseift. (zersetzt?) Durch Kochsalz in Substanz werden die alkalischen Lösungen gefällt. Bei der Kalilösung erhält man dann einen Stoff, der heftig zum Niesen reizt.

Dieser Stoff kommt im Epheu in sehr reichlicher Menge vor, namentlich im Süden und besonders in älteren Blättern, welche dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt worden sind. Wir fordern unsere Mitarbeiter auf, ihn gründlich zu untersuchen. Vielleicht würde dadurch Licht geworfen werden auf die Natur des Saponins.

Herr Dr. J. König, Direktor der „Versuchsstation“ Münster, hat die Güte gehabt, den Stoff für uns zu analysiren,

wozu uns in unserem Wohnungsorte Gelegenheit mangelt. Als Elementarzusammensetzung ergab sich:

63,44 % C., 10,40 % H.

Herr König bemerkt noch Folgendes:

Nach Kochen des Stoffes mit verdünnter SO^3 gehen 33 bis 38 % in Zucker über, so dass man an einen Bitterstoff (Glucosid) denken würde. Nun aber zieht auch Wasser beim Erwärmen Zucker aus, nemlich 15,5 %. Es scheint daher, dass die Substanz entweder ein Gemisch von Zucker mit einem andern Körper, vielleicht Bitterstoff, ist, oder letzterer nur allein; derselbe wurde dann leicht sogar mit Wasser und SO^3 in Zucker und einen anderen Stoff gespalten. Letzterer (der Rückstand von der SO^3-Kochung) ist schön krystallinisch (Blättchen) mit folgender Elementarzusammensetzung:

68,83 % C. und 11,97 % H. Bei 210° bräunt sich der Körper ohne zu schmelzen.

Neues über Fermentpilze.

Von H. Hoffmann, Prof. in Giessen.

II.

10) In der französischen Akademie gehen mit zeitweiligen Pausen die Kämpfe zwischen Pasteur und seinen Gegnern immer weiter fort.

In der Sitzung vom 8. Decb. 1873 (Compt. rend. Nr. 23. LXXVII) greift ihn Trécul an, indem er nachzuweisen sucht, wie sich P. fortwährend mehr und mehr in Widersprüche verwickele, und sucht zu beweisen, dass die von P. neuerdings introducirte angebliche „spontane“ Hefe in der Bierwürze nicht existire. M. Pasteur se modifie sans cesse avec le progrès de la discussion. Indem P. sich gegen die Mutabilität der Hefe wahrt, da diese seine Theorie von den „specifischen“ Fermenten umstürzen würde, erfindet er die spontane Hefe, in Anbetracht des Auftretens von wirklicher Hefe beim Untersenken von Mycoderma vini und cerevisiae

(Kahm), also anderer Pilze, in der Würze. Nach T. dagegen ist Mycoderma cerevisiae nichts weiter, als eine Form von Penicillium mit kurzen Gliedern. P. gebe jetzt auch zu, dass das Buttersäure-Ferment nicht getödtet werde durch Luftzutritt, sondern bloss unwirksam und unbeweglich werde, wonach also seine frühere Unterscheidung von ferments aërobies (azymische) und anaërobies (zymische) hinfällig werde.

Pasteur antwortet hierauf (Nr. 24. p. 1396), dass ihn T. nicht verstehe oder nicht verstehen wolle. T. glaube irriger Weise, dass Bacterien durch generatio spontanea (Heterogenie) entstehen, und dass diese sich zuletzt zu Mycoderma vini und Penicillium entwickeln können. Nach P. entwickeln sich völlig rein gezüchtete Sporen von Penicillium in Bierwürze nicht zu Hefe. Er zeigt ein Fläschchen vor, welches 6 Tage vorher angesetzt worden war, und noch nichts von Hefe aufweise. (Die Hefe aus Penicillium entwickelt sich indess nach der Ansicht derer, die daran glauben, meist erst in beträchtlich längerer Zeit). Für die Richtigkeit seiner Ansichten beruft er sich auf die Fruchtbarkeit seiner Sätze in der Wissenschaft, während die Angaben von Trécul und Frémy, seiner Gegner, sich unfruchtbar erwiesen hätten. — Einige weitere Bemerkungen P's finden sich in Nr. 25 S. 1444. — In Nr. 26 antwortet Trécul weiter. Hat Herr P., der behauptet, diesen neuen Zwist nicht veranlasst zu haben, die Ansicht Turpin's, H. Hoffmann's und meine eigene richtig dargestellt, wie er hätte thun sollen? Er hat eigentlich die Streitpunkte weder discutirt noch widerlegt. Factisch sei, dass Penicillium-Sporen, in Bierwürze versenkt, bei 10—12° zu Hefe ausprossen, indem sie sich vergrössern. Diese Form sei auch das eigentliche Constituens der Bierhefe (S. 1517). Vibrionen entstehen in Zuckerflüssigkeit durch generatio spontanea; trotz Kochen (100°) treten dieselben stets auf, wenn man vorher etwas Kreide zugesetzt hat. Auch Wyman, H. Hoffmann und Charlton Bastian sahen nach dem Kochen noch Bacterien auftreten. (Was mich selbst betrifft, der ich hier zu meiner Ueberraschung als Zeuge für die generatio spontanea aufgeführt werde, so hat T.

augenscheinlich meine Arbeit in der Botan. Zeitg. 1863 S. 317 nicht gelesen; hier wird nachgewiesen, dass Bacterienflüssigkeit, in ein Glasröhrchen mit Luft eingeschmolzen, schon nach wenigen Minuten der Versenkung in siedendes Wasser abstirbt, dass alle Weiterentwickelung oder Neubildung von Bacterien aufhört, indem der Dampfdruck sich in seiner Wirkung mit jener der Siedhitze combinirt, während unerhitzt die Bacterien nicht absterben. H.). — P. möge denn doch endlich, nach 17jähriger Beschäftigung mit der Hefe, nachweisen, woher sie denn eigentlich stamme.

P. antwortet darauf (S. 1519), T. möge doch erst einmal seine Experimente rein und einfach wiederholen, was er aber immer ablehne. „Dann werde ich auch, wenn es geeignet erscheint, die fremden Arbeiten prüfen, von welchen T. gesprochen hat. Le temps jugera."

11) E. R. Lancaster hält gegenüber Bastian und Huizinga den Satz aufrecht, dass die Bacterien schon in der Nähe des Siedepunktes des Wassers getödtet werden, dass in einem genügend erhitzten Decoct keine weitere Bacterienbildung Statt findet, dass also von einer generatio spontanea bezüglich dieser Organismen nicht die Rede sein könne. Eine Infusion von Weissrüben und Käse, wie sie Bastian angiebt, wird, wie auch Sanderson zeigte, unfähig für weitere Bacterienbildung, wenn sie durch wenige Minuten auf 102° C. erhitzt wird. Kochen (bei 100°) ist nach L. und Pode gleichfalls ausreichend, und zwar schon durch 10 bis 15 Minuten, wenn man in der Flüssigkeit keine sichtbaren Käsestückchen duldet, welche die Temperaturwirkung auf die Bacterien abschwächen, und wenn man ferner dabei das Glasrohr mit der Flüssigkeit ganz in das siedende Wasser versenkt. Sanderson stellte ferner fest, dass eine Erhitzung auf 100° C. durch eine Stunde in allen Fällen jedes fernere Bacterienleben vernichtet. Lancaster findet nun neuerdings, dass auch schon 75° C. ausreichend sind, wenn man 6 Stunden lang erhitzt. (Nature, April 1874. p. 421.).

12) H. Airy machte zahlreiche mikroskopische Analysen der Luft, welche er auf dem Observatorium in Greenwich mittelst eines horizontal schwebenden Trichters auffing, welcher als eine hohle Windfahne functionirte; das hintere Ende war in eine feine Röhre ausgezogen, deren Oeffnung gegenüber sich ein Objectträger mit einem Glycerintropfen befand. Wenn der Wind von London her wehete, so wurden u. a. besonders viel Stärkekörner deponirt, welche wohl vom Brote stammen. (Aehnliches beobachtete früher Pouchet.) Kam der Wind vom Felddistricte her, so brachte er viel Pollenkörner, Sporen u. dgl. Gelegentlich fand sich ein Acarus, eine Diatomee, Sand. Januar und Februar lieferten wenig: einige Mycelfäden, allerlei organische Fetzchen; aber mit dem besseren Wetter wurde die Aernte reicher: mitunter 30 bis 40 Pollenkörner von der Pappel in einem einzigen Glycerintropfen. Dann kamen Birken und Hasel an die Reihe, welche bezüglich ihrer Befruchtung auf den Wind angewiesen sind. Im Sommer wurde das Gemisch mannigfaltiger; Zellen von Kryptogamen nahmen zu und erreichten im Herbst ihr Maximum, namentlich erschienen in Menge braune, septirte Sporen, welche sich keimfähig erwiesen. Gegen Winter fanden sich fast nur noch ovale braune Sporen (von einem Agaricus?). Bacterien fanden sich nicht, wohl aber sehr kleine Körperchen von unbestimmbarer Natur. Einmal zeigte sich eine Torula, welche sich binnen einigen Tagen sichtlich vermehrt hatte; in der That war der Glycerin-Tropfen in Gährung. Interessant ist, dass das Vorherrschen kryptogamischer Sporen im Herbste mit der Zeit der vorherrschenden Infectionskrankheiten zusammenfällt. — Hat man das Glycerin vorher mit Carmin abgekocht, so färben sich die Gegenstände (namentlich Epitelcellen) schön roth und werden deutlicher. Bei feuchtem Wetter wurde statt des Glycerins ein Oeltropfen angewandt, weil ersteres durch Wasser-Absorption allzu sehr anschwoll. (Nature, April 1874. p. 440.).

13) Die Bacterien des Eiweisses, Käses u. dergl. werden, wie wir schon durch Pasteur, Schröder und Dusch wissen, durch kurzes Erhitzen im nicht zugeschmolzenem Glasrohre

auf 100° nicht getödtet. Gscheidlen in Breslau modificirte in neuester Zeit jene älteren Versuche in folgender ingeniösen Weise, wodurch es ihm möglich wurde, die Versuche Huizinga's zu Gunsten der generatio spontanea zu widerlegen. Er gebrauchte eine Vorrichtung, welche gestattete, Flüssigkeiten, die vorher verschiedener Temperatur ausgesetzt waren, nachträglich ohne Zutritt der Luft — als der Trägerin von Lebenskeimen — zu mischen. Diese Vorrichtung bestand in einer Glasröhre, welche am einen Ende in eine Capillare ausgezogen war und in einem rechten Winkel blind endigte. Dieselbe ist in eine weitere, am einen Ende ebenfalls sich verjüngende Glasröhre eingeschmolzen, in welcher sich einige Glasstücke befinden. In die eine Röhre wurde zerriebener Käse gebracht, in die andere eine Rübenabkochung. Die Flüssigkeiten wurden hierauf gekocht und während des Kochens die beiden Röhren zugeschmolzen. Wird nach dem Erkalten der Apparat geschüttelt, so schlagen die Glasstücke an die Capillare an, brechen dieselbe ab, und die Flüssigkeiten mischen sich. In 2 bis 3 Tagen wimmelt alsdann die bei 37° gehaltene Flüssigkeit von Bacterien. Aendert man aber den Versuch in der Weise ab, dass man den Käse in der einen Röhre erst einer Temperatur von 105 bis 110° aussetzt, alsdann nach dem Erkalten die andere Röhre mit der Rübenabkochung füllt, und nun auf 100° erhitzt und zuschmilzt, so können nach dem Schütteln in den gemischten Flüssigkeiten niemals Bacterien beobachtet werden. — Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass Schröder und Dusch, sowie Pasteur vollkommen darin Recht hatten, dass Bacterien unter Umständen einer Temperatur von 100° zu widerstehen vermögen; es ergiebt sich aber auch, dass in Huizinga's Versuchen mit Käse und Rübenabkochung von Abiogenesis nicht die Rede sein kann. (Gäa von Klein. X. I. p. 59.).

14) A. Mayer, Saccharomyces cerevisiae und der freie Sauerstoff. (Ber. deutsch-chem. Ges. 1874. p. 579.). Dieser Aufsatz beschäftigt sich mit einer experimentellen Kritik der Ansichten von Brefeld. Dieser hat nach M's. Dafürhalten

überzeugend nachgewiesen, dass der Bierhefepilz nur wächst, so lange man ihm freien Sauerstoff zur Verfügung stellt, und dass er Gährung zu erregen im Stande ist, wenn man ihn von diesem Elemente abschliesst, im Uebrigen aber günstige Lebensbedingungen herstellt; während man bis dahin nur an einen vorübergehenden Sauerstoffbedarf dieses Organismus, z. B. beim Auskeimen der Hefesporen, glaubte. Es ist B. zweifellos gelungen, zwei Erscheinungen, welche die ganze Pasteur'sche Schule als wesentlich zusammengehörig betrachtete: Hefewachsthum und Gährungserregung, wenigstens eventuell auseinander zu reissen.

Was aber den andern Nachweis Brefeld's angeht, dass athmende und sprossende Hefezellen schlechthin keine alkoholische Gährung der umgebenden Zuckerlösung erregen sollen, so ist seine Beweisführung nach M.'s Ansicht nicht endgültig entscheidend. Die Erfahrungen am frischen Weinmoste, ehe die eigentliche Gährung beginnt, sprechen zwar auch dafür, dass ansehnliche Hefevegetation in zuckerhaltigen Flüssigkeiten eintreten kann, ohne dass diese sofort nothwendig Gährung einleitet. Aber Brefeld's Ansicht bleibt desshalb doch nur Hypothese, wenn er die Gährung nur in Folge eines eingetretenen Sauerstoffmangels auftreten lässt. Experimentell dürfte ein scharfes Auseinanderhalten beider Zustände der Hefe kaum durchzuführen sein. M. versuchte durch rapide Luft- oder Sauerstoffdurchleitung durch wenig Hefe in Gährflüssigkeiten ausschliessliches Wachsen (Sprossen) der Hefe zu erzwingen. Da hier von Sauerstoffmangel keine Rede sein konnte, so durfte eigentlich keine Gährung eintreten; aber trotzdem machte diese sich jedesmal bemerklich, es wurden deutliche Mengen von Alkohol erkannt, die Hefe erwies sich bei der mikroskopischen Untersuchung zwar überwiegend im Zustande der Sprossung, doch fehlte es auch nicht an vereinzelten Zellen, auf welche die B'sche Beschreibung für den Zustand bei der Gährung passt; dieselben zeigten theilweise ein homogenes, das Licht stark brechendes Plasma. Hiernach dürfte es schwer sein, die Behauptung zu begründen, dass die Gährung genau in dem Momente beginnt, wo

der freie Sauerstoff verbraucht ist. Offenbar liegt zwischen den beiden B'schen Grenzfällen ein Zwischenstadium, und zwar ein sehr breites, wo trotz Anwesenheit von Sauerstoff die Hefe Gährung erregt, wo dieselbe, wie nach unseren bisherigen Vorstellungen, gleichzeitig sprosst und Gährung erregt, oder wo trotz der Anwesenheit von Sauerstoff viele Zellen im isolirten Zustande verharren, in welchem allein sie Gährung zu erregen im Stande sein sollen. (B. giebt übrigens neuerdings selbst zu, dass auch der Mangel an irgend einem anderen Nährstoffe als an Sauerstoff, die Hefe in den gährungerregenden Zustand zu versetzen vermag).

Um einen möglichst grossen Luftzutritt zu der Hefe auch noch auf anderem Wege zu vermitteln, strich M. die Hefe auf Streifen von zusammengefaltetem Fliesspapier, worauf diese in Glasbecherchen eingestellt wurden, die mit zuckerhaltiger Lösung gefüllt waren. Es ergab sich aber auch hier, trotz der grossen Oberfläche und erleichterten Sauerstoffaufnahme, eine so starke Kohlensäureentwickelung (nämlich das Siebenfache von dem aufgenommenen Sauerstoff in Volumen), dass auch hier trotz dem Sauerstoffzutritt Gährung eingetreten sein muss. — Im Sinne Brefeld's müsste eben der Beweis geliefert werden, dass in irgend einer mit Hefe vermischten sauerstoffhaltigen Gährflüssigkeit die Gährung immer genau in dem Zeitpunkt beginnt, wo eben kein freier Sauerstoff mehr in jener nachzuweisen ist.

15) M. Traube, über das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstofffreien Medien. (Ber. d. deutsch.-chem. Gesellsch. 1874. Juli VII. Nr. 11. p. 872 f.) nimmt dieselben — angeblich abschliessenden — Untersuchungen Brefeld's wieder auf, und zwar mit entgegengesetztem Resultate. Er zeigt, dass in einer Atmosphäre von Kohlensäure keine Gährung Statt findet; dass ferner auch ohne allen Sauerstoff-Zutritt die Hefe in geeigneter Nährflüssigkeit, um das Vielfache sich vermehren, also wachsen und vegetiren kann; dass indess diese Vermehrung durch Zutritt von Sauerstoff wesentlich begünstigt wird. Im vorigen Falle ist die Nachkommenschaft der Hefe durch aufhellende Kleinheit und etwas

abweichende Form der Zellen ausgezeichnet. Hefe kann nach T.'s Versuchen Gährung veranlassen bei Ausschluss des Sauerstoffs auch ohne Eiweissstoffe, in diesem Falle jedoch findet keine Vermehrung (Vegetation) der Hefe Statt. Weintrauben und andere Obstarten erzeugen bei Ausschluss von Sauerstoff auch unverletzt und ohne Hefebildung Alkohol, wie Pasteur und früher Lechartier und Bellamy und zuerst Döbereiner gezeigt haben, während sie bei Zutritt von Sauerstoff nur Kohlensäure bilden. Verf. ist der Ansicht, dass das Ferment ein chemischer Stoff sei, ein gewisser Zustand des Protoplasma, der allerdings für sich und isolirt noch nicht dargestellt werden konnte, vielmehr an den Hefezellen, den Zellen des Fruchtfleisches und vielleicht allen Zellen haftet. Das Protoplasma ist oder enthält ein Ferment, das bei Luftzutritt den Zucker zersetzt, indem es freien Sauerstoff auf denselben überträgt. Bei Abschluss von Luft dagegen zersetzt es den Zucker, indem es Sauerstoff aus der einen Atomgruppe des Zuckermoleküls auf die andere überträgt, woraus einerseits ein Reductionsproduct (Alkohol), — andererseits ein Oxydationsproduct (Kohlensäure) entsteht.

16) Verminderter Luftdruck verzögert in auffallender Weise den Fortschritt der Alkoholgährung. H. F. Brown. (Naturforscher 1874. p. 368.) Das Zuckermolekül ist unter den Bedingungen eines geringen äusseren Druckes beständiger. (Aus Journ. chem. Soc. 2. Vol. XI. p. 973.).

17) Cohn weist nach, dass unter Umständen die Bacterien mit sehr wenig Sauerstoff auskommen können; so Bacillus subtilis, welcher in Appert'schen Büchsen mit Erbsen mitunter Buttersäurebildung veranlasst und durch Gasbildung selbst die Büchse sprengen kann. Man kann die Gasentwickelung, wenn man den Versuch in einer zugeschmolzenen Glasflasche macht, direct beobachten. Zugleich ergiebt sich daraus wieder, dass die Bacterien unter Umständen selbst der Siedhitze widerstehen. (Ber. d. schles. Ges. f. vaterl. Cult. 51. 1874. p. 117.).

18) Brefeld, Unters. üb. Alkoholgährung II. (vorläuf. Mitth. in Vers. phys. Ges. Würzburg. VIII. 1874. p. 96—133) kommt zu folgenden Resultaten.

1. Die Mucorinen vermögen in zuckerhaltigen Nährlösungen Alkoholgährung zu erregen, ganz ebenso, wie die Bierhefe „Saccharomyces."

2. Die Erscheinung der Gährung tritt bei ihnen unter ebendenselben Umständen auf, wie bei der Hefe, und vollzieht sich unter denselben äusseren Erscheinungen an den lebenden Zellen, wie dort.

3. Wenn die Mycelien der Mucorinen die zum normalen Wachsthum nothwendigen Nährstoffe oder auch nur einen von diesen in der Nährlösung aufgezehrt haben und dann nicht mehr weiter wachsen können, so schicken sie sich zur Fructification an. Da diese in der Flüssigkeit nicht möglich ist, so zersetzen sie den Zucker in Kohlensäure und Alkohol, und es ist die bei dieser Zersetzung — der Gährung, wie man zu sagen pflegt — frei werdende Kohlensäure, welche die Mycelien aus dem Innern der Flüssigkeit nach oben treibt, damit sie dort unter der nothwendigen Mitwirkung von freiem Sauerstoff fructificiren können.

4. Werden die Mycelien in Gefässen, die von der Luft abgeschlossen sind, oder sonst durch öfteres Schütteln und Untertauchen an der Fructification in der Länge der Zeit gehindert, so geht die Gährung im Laufe von Wochen (oder auch von Monaten) langsam fort, viel langsamer, als diess bei gewöhnlicher Hefe geschieht.

5. Die Gährung ist im Anfang am stärksten, nimmt aber nach einiger Zeit, wenn die Zellen abzusterben beginnen, mehr und mehr ab; ebenso kann durch zu viel abgeschiedenen Alkohol die Action der Gährung gelähmt und schliesslich ganz gehindert werden, ohne dass aber durch ihn die noch lebenskräftigen Zellen sogleich getödtet werden.

6. Es ist sicher, dass die Gährung auch dann noch fortdauert, wenn die Zellen schon abzusterben beginnen; es ist aber nicht sicher, sogar unwahrscheinlich, dass sie bis zum Tode, bis zum völligen Absterben der Zelle anhält.

7. Die Gährung ist begleitet von einer nicht unbeträchtlichen Säurebildung und ausserdem charakterisirt für jeden einzelnen Mucor durch das Auftreten eines bestimmten, meist höchst angenehmen Aroma's, welches mit den Gerüchen übereinstimmt, die sich an feinen Obstsorten und Melonen mit dem Eintritt des Reifens zeigen.

8. Weil mit länger fortdauernder Gährung die Mycelien auch anfangen, abzusterben, so hören von der Zeit an, wo diess geschieht, die Producte der Gährung auf, reine zu sein; es mischen sich die Zersetzungsproducte der absterbenden Zellen mit den bis dahin reinen Producten der Gährung, der blossen Zuckerzersetzung.

9. Die Mycelien nehmen mit der Gährung an Gewicht ab, um so mehr, je weiter die Vergährung fortschreitet. Die Gewichtsabnahme ist natürlich am bedeutendsten, wenn die Zellen ganz abgegohren und später ganz abgestorben sind.

10. Unter den Mucorinen ist die vergährende Kraft bei dem Mucor racemosus am grössten; sie nimmt von da nach den höchsten verzweigten Formen hin stetig ab; sie ist aber auch bei dem M. racemosus erheblich geringer, als bei der gewöhnlichen Hefe.

11. Die Mucorinen zeigen die Erscheinung der Gährung nur, wenn sie in zuckerhaltigen Flüssigkeiten leben, in welchen es ihnen nicht möglich ist, ihren natürlichen Lebenslauf ohne äussere Hülfsmittel zu vollenden; auf festem Substrate dagegen, auf welchem sie als gemeine Schimmelpilze in der Natur gewöhnlich angetroffen werden, wo sie alle einzelnen Lebensacte ungetrübt und ungehindert vollziehen können, ist keine Spur von Gährung bei ihnen wahrzunehmen.

12. In dieser Thatsache liegt es auf das Klarste und Unzweifelhafteste ausgesprochen, dass die Erscheinung der Gährung nur ein Hülfsmittel ist, den Pilz in seinen Lebensfunctionen unter ganz bestimmten äusseren Verhältnissen zu unterstützen. Sie fällt in die Kategorie der blossen Anpassungs-Erscheinungen, durch die es hier den Pilzen möglich wird, dann, wann sie den freien in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff (oder auch die übrigen Nährstoffe) ver-

zehrt haben, an die Oberfläche derselben und wieder zu ihm zu gelangen, um dort ihren Lebensabschluss zu vollziehen, mit Hülfe des freien Sauerstoffes fructificiren zu können, oder auch, wenn die Nährlösung es gestattet, noch weiter zu wachsen. — Für die Hefe gilt dasselbe, wie für die Mucorinen, nur ist die Gährung als Anpassungs-Erscheinung mehr verdeckt, weil wir sie fast ausschliesslich in Flüssigkeiten antreffen, ihr Vorkommen in der Natur unscheinbar, wenig auffällig ist, und darum nicht in so schroffen Gegensatz zu dieser Lebensweise tritt, wie es bei den grossen Schimmelpilzen, den Mucorinen, der Fall ist. (Hiernach erscheint die Gährung bei der Hefe als eine Angewöhnung, welche ihren Zweck: Fructificiren an der Luft — stets verfehlt. H.).

13. Die Gährungserscheinung ist eine weitere Compensation einer ersten Anpassung der Pilze (natürlich sind hier nur diejenigen verstanden, welche Gährung erregen) an die flüssigen Medien, worin sie, verbunden mit grosser Energie des Wachsthums, in kurzer Zeit den freien Sauerstoff vollständig verzehren, dessen sie für die weitere Entwickelung bedürftig sind, den sie allein durch Aufsteigen an die Oberfläche wieder erreichen können.

14. Sie haben zu diesem Zwecke die Fähigkeit erlangt (und zu hoher Vollkommenheit ausgebildet), den Zucker zu zersetzen in Alkohol und Kohlensäure, und es ist die bei der Gährung entwickelte Kohlensäure, welche in Blasenform entweichend als Schwimmer dient und sie an die Oberfläche führt. (Wie gewisse Pflanzen Schwimmblätter bilden. p. 129).

15. Eben weil die Gährung nur eine Anpassungserscheinung ist, ist die Thatsache begreiflich, dass dieselbe sowohl in dem Acte der Zersetzung, als auch durch den Verlust des für das Leben entbehrlichen Zuckers, zunächst nicht sichtbar störend in die Lebenskraft des Organismus eingreift. Diess geschieht erst in der Länge der Zeit, wo mit noch fortdauernder Gährung die Zellen anfangen, zugleich abzusterben.

16. Als blosse Anpassungserscheinung, die Lebensfunction gewisser Pilze unter bestimmten Umständen, in bestimmten Stadien der Entwickelung zu unterstützen, treffen wir sie naturgemäss nur bei solchen an, wo sie nützlich und vortheilhaft ist, d. h. bei solchen, welche naturgemäss in flüssigen Medien leben können und sich diesen angepasst haben; bei allen anderen dagegen fehlt die Erscheinung der Gährung, weil sie überflüssig ist.

17. Die Gährung tritt am ausgebildetsten bei solchen Pilzen auf, die meist in Flüssigkeiten leben, zum Theil auf sie angewiesen sind; sie ist weniger entwickelt bei solchen, die so zu sagen amphibisch leben, die der Zufall bald auf festes Substrat, bald in Flüssigkeiten führt. [Die stets in Flüssigkeiten lebenden Saprolegnieen fructificiren indess im untergetauchten Zustand und ohne Gährung. Ref.]

18. Wenn man die Erscheinung der Alkoholgährung systematisch verfolgt, so findet man, dass sie bei der Hefe (dem Saccharomyces), welcher sich der Lebensweise in Flüssigkeiten auf's Vollkommenste angepasst hat, plötzlich auftritt, und dass sie sich nach den Mucorinen hin, welche der Hefe nicht fern stehen, allmählich verliert.

19. Es steht dieser Thatbestand in vollkommenem Einklange mit der Anpassung: sie ist da aufgetreten, systematisch unverbunden, wo sie nöthig und nützlich war, und hat sich hier zur höchsten Vollkommenheit ausgebildet; sie existirt dort fort, wo sie unter Umständen von Vortheil sein kann, aber hier in schwächerer Form; überall dort, wo sie überflüssig ist, ist auch nichts mehr von ihr wahrzunehmen.

20. Alle nicht Gährung erregenden Pilze sterben, wenn es überhaupt gelingt, sie in zuckerhaltigen Flüssigkeiten zu ziehen, ohne Gährung ab. Diess zu beobachten, muss man sie in die bekannten Verhältnisse künstlich bringen, welche sich die Hefe und die Mucorinen selbst natürlich schaffen. (s. §. 22.).

21. Das Absterben erfolgt nicht plötzlich, sondern, wenn man andere Störungen ausschliesst, sehr langsam.

22. Bei diesem Absterben bildet sich (ich schliesse hier die Bacterien vorläufig aus, weil ich sie einer speciellen Untersuchung unterwerfe, die erst jetzt mit dem Abschlusse der vorliegenden zur Ausführung kommen kann) aus der Substanzmasse der Zellen unter anderen wahrscheinlich inconstanten, noch nicht näher bestimmten Zersetzungsproducten constant Kohlensäure und Spuren von Alkohol [z. B. bei Penicillium glaucum, Botrytis cinerea, Aspergillus glaucus, s. S. 121. 120: Gasentwickelung. Reichlicher bei Oidium lactis p. 122. Hiernach hätte die Hefe und Mucor eine eigentlich das Absterben begleitende Erscheinung festgehalten und fortentwickelt, p. 124], von dem sich nicht sicher bestimmen lässt, ob er, wie bei der Gährung der Hefe und der Mucorinen, wesentlich Aethylalkohol ist.

23. Diese Art des Absterbens ist bei allen untersuchten Pilzen (bei den höheren Pflanzen sind die Untersuchungen noch im Gange und werden demnächst zur Mittheilung kommen) in den Hauptmomenten: Bildung von Kohlensäure und Spuren von Alkohol gleich.

24. Das Absterben hat nichts mit der Gährung zu thun, beide Erscheinungen sind verschieden und darum auseinander zu halten.

25. Bei der eigentlichen Gährung, als Anpassungserscheinung bei wenigen Pilzen, wird nur ein einziger und ganz bestimmter Stoff, nemlich der Zucker, in ein und derselben, sich stets wiederholenden Form in ganz bestimmte, constante Producte zersetzt. Die Zersetzung aber, weil sie als Anpassung zu einem ganz bestimmten vorher angeführten Zwecke dienen soll und sich nach dem Bedürfnisse vervollkommnen konnte, geht daher weit über den einmal in den Zellen vorhandenen Zucker hinaus, dauert durch endosmotische Thätigkeit mehr oder minder lange Zeit fort und erreicht dem Gewichte nach das Vielfache der ganzen Zellenmasse an zersetztem Zucker.

26. Bei dem Absterben hingegen sind alle den Zellenleib constituirenden Theile zugleich betheiligt, hier ist es nicht ein Stoff, hier sind es alle ihn constituirenden

Stoffe, die Veränderungen erleiden, und diese Veränderungen halten sich streng in den Grenzen der mit dem Absterben einmal in der Zelle vorhandenen Substanzmasse, sie gehen nicht darüber hinaus.

27. Eben weil aber mit fortschreitender Gährung auch das Absterben der gährenden Zellen beginnt, so sind die Producte der Gährung bei den gährungerregenden Pflanzen nur anfangs rein; an einer durch Versuche noch näher zu fixirenden Stelle greifen die Processe des Absterbens mit in die Vergährung ein; die Producte werden unrein in dem Augenblicke, wo es nicht mehr der Zucker allein ist, welcher eine Zersetzung erleidet; — (was auch von der ächten Hefe gilt, p. 128). —

Ausser diesen von dem Verf. selbst formulirten Sätzen möge hier noch Einiges aus dem Texte erwähnt werden. S. 109: gelegentlicher Nachweis von Fett in der Mucorhefe. — Die Kohlensäure ist es, welche die Hefeform beim Sprossen von Mucor inducirt (107). — S. 110: die Gährung hört von selbst auf, wenn bei ca. 15° C. der Alkoholgehalt auf $4^1/_2$ Gewichtsprocente gestiegen ist; bei 35° erst über 5 Proc. (Fitz setzte die Grenze auf $3^1/_2$ Proc. S. 114). — S. 117: die begleitende Säurebildung ist am schwächsten bei der Hefe, stärker bei Mucor racemosus, am stärksten bei Mucedo; also im umgekehrten Verhältniss zur Gährkraft, im geraden zur morphologischen Stufe des Gewächses. S. 119 u. 53: Methode zu bleibender Versenkung von Penicillium unter die Flüssigkeit. —

19) Pollen von Kiefern wirkt auf Stärkekleister wie ein Ferment, er verwandelt ihn in Dextrin und Zucker. Dieselbe Wirkung hat auch der Bienen-Speichel. (Erlenmeyer und A. v. Planta in Sitz.-Ber. Akad. München. 1874. II. p. 204.

20) A. Hiller ist ein Gegner der vitalistischen Ansicht bezüglich der Gährung. Er fand, dass Carbolharn sauer bleibt und nicht fault, obgleich die Bacterien reichlichst sich vermehren. Auch entspreche überhaupt bei der ammo-

niakalischen Fäulniss des Harns der Fäulnissgrad durchaus nicht der Menge der Bacterien. (Deutsche Klinik 1874. 4, 5).

Weiterhin fand er, dass Harn in offenen, reinen Flaschen nicht fault, obgleich er Bacterien (von Kugel- und Stäbchenform) entwickelt, diess namentlich massenhaft, wenn man ihn in einem stark riechenden Pissoir aufstellt; dabei bleibt die Flüssigkeit sauer. Dagegen stellt sich bald alkalische Zersetzung ein, wenn man auch nur kleine Quantitäten einer bereits in Fäulniss begriffenen Substanz, z. B. Käse, Harn oder Ei, zusetzt. Die Bacterien für sich sind also nicht im Stande, Harnstoff und andere stickstoffhaltige Substanzen des Harns zu spalten; sie nähren sich nur — und zwar nur eine Zeit lang — von den schon von Anfang an vorhandenen für sie geeigneten Substanzen.

Eier faulen bekanntlich leicht, aber in der Regel ohne Bacterienbildung, wenn die Schale unversehrt ist. Selbst durch künstliche Injection von Bacterien in das Eiweiss erfolgt nicht nothwendig Fäulniss. Auch können Leichen-Flüssigkeiten zersetzt und septisch giftig sein, ohne dass man darin eine Spur von niederen Organismen auffinden konnte. Diese sind geradezu unfähig, sich innerhalb eines lebenden Gewebetheils zu ernähren und ausgiebig zu vermehren, da sie sich nur von einfachsten Verbindungen, Gasen und Salzen zu nähren vermögen; ihre Ernährung ist eine aufbauende, synthetische; Fäulniss dagegen ist Reduction, Spaltung.

Bewiesen sei bis jetzt nur, dass Fäulniss ein von aussen übertragener Zustand ist. Es sei aber sehr denkbar, dass nicht die etwa in der Luft enthaltenen Bacterien sie übertragen, sondern die gleichfalls in der Luft schwebenden Stückchen (Proteïnsplitterchen) faulender organischer Gewebe, welche im Staube niemals fehlen. (Centralblatt f. d. medic. Wissensch. v. Rosenthal und Senator. 1874. Nr. 53, 54.).

21) Onimus fand, dass Blut und Eiweiss, selbst wenn sie durch geeignete Aufbewahrung nur mit gesiebter, anscheinend keimfreier Luft in Berührung kommen, dennoch nach 8 — 10 Tagen bewegliche Granulationen, Vibrionen und kleine Bacterien produciren, doch nur in geringer Zahl; auch tritt

keine eigentliche Fäulniss ein. In 2 Fällen unter 15 blieben indess die niederen Organismen ganz aus. (Compt. rend. Juli 1874. p. 173.).

22) Putzeys, F., Ueber die Abiogenesis Huizinga's. (Pflüger's Archiv. 1874. IX. 391 — 398). Die Versuche des Verf. schlossen sich in der Zusammensetzung der angeblich „Bacterien erzeugenden" Flüssigkeit denen H.'s an, dagegen benutzte Vf. Röhren, die er zuschmolz und dann in ein Wasserbad von 100° eine Stunde lang versenkte, statt der Thonplatten, die H. zum Verschluss seiner Kolben anwendete. Zahlreiche, vielfach modificirte Versuche führten den Verf. zu dem Resultate, dass in den betreffenden Flüssigkeiten niemals eine Entwickelung von Bacterien eintrat, wenn die Röhren eine Stunde lang einer Temperatur von 100° ausgesetzt waren; dagegen noch bei 60 — 80° ohne Ausnahme. Verf. bemängelt die von H. angewandten Thonplatten, weil dieselben keine absolute Garantie für die Zurückhaltung aller Keime in der Luft bieten. (Centr.-Bl. f. medic. Wiss. 1874. Nr. 54. p. 862.).

23) Eine auffallende Wirkung der Salicylsäure gegen Gährung und verwandte Processe wurde von Kolbe und E. v. Meyer eingehend nachgewiesen. (Journ. f. prakt. Chem. X. 89. 1874. (Sep.-Abz. p. 21.).

Notizen über Cubebencampher.

Von Ed. Schaer und G. Wyss in Zürich.

Vor einigen Monaten gelangten wir durch Zufall in den Besitz einer kleinen Probe lange aufbewahrten Cubebenöles, welches durch eine quantitativ höchst auffallende Abscheidung des als Cubebencampher bezeichneten Körpers willkommene Gelegenheit zur Constatirung gewisser Eigenschaften dieses Stearoptens bot, hinsichtlich dessen in der Litteratur noch wesentlich verschiedene Angaben vorliegen.

Die in Rede stehende Substanz, gegenwärtig als Cubebencampher oder Cubebenhydrat, von früheren Autoren vor

Auffindung des wirklichen Cubebins auch wohl mit letzterem Namen bezeichnet, wurde zuerst von Müller (Apoth. in Aachen) beobachtet und 1832 in den Annal. d. Chem. u. Pharm. (II. 90) in seinem Auftreten und seinen allgemeinen Eigenschaften beschrieben. Ein Jahr später (1833) folgte eine Arbeit von Blanchet und Sell (Ann. Ch. Pharm. VI. 294) in der neben Besprechung der schon von Müller beschriebenen Verhältnisse besonders die physikalischen Eigenschaften (rhombische Krystallform; 68° Schmelzpunkt, 150—155° Siedepunkt) erwähnt und ausserdem aus 2 Analysen die mit den damaligen analytischen Resultaten gut stimmende Formel $C^{16}H^{28}O$ abgeleitet wird.

In demselben Jahre, doch etwas später, veröffentlichte auch Winkler (Annal. Chem. u. Ph. VIII. 203) seine Versuche über den Cubebencampher. Er erhielt aus 2 Pfund Cubeben 20 Drachmen äther. Oels, aus dem sich bei 1° Reaum. nach einiger Zeit 2 Drachmen des Stearoptens ausschieden. Dasselbe bestand aus Krystallen des rhombischen Systems (nach Bestimmung durch Kobell), zeigte einen Schmelzpunkt von 55—56° R. (70° C.), einen Siedepunkt von 120—124° R. (150—155° C.) und wurde „durch Behandlung mit Salpetersäure in ein braunes, bitterlich balsamisch schmeckendes, in Alkohol und Aether lösl. Harz verwandelt."

Von diesem Zeitpunkte an werden unsere Kenntnisse über den Cubebencampher durch weitere Bearbeiter der Chemie der Cubeben, so Soubeiran und Capitaine (1840) und Bernatzik (1865) in den Hauptpunkten kaum wesentlich vermehrt und erst Schmidt war es vorbehalten, 1870 in einer gründlichen, vortrefflichen Arbeit (gekrönte Preisfrage der Hagen-Buchholzeschen Stiftung; veröffentl. in diesem Archiv CXCI. 1—49) neues Licht und bestmöglichste Klarheit in die chemische Erkenntniss der Hauptbestandtheile der Cubeben zu bringen. Hierbei wurde besonders auch bezüglich des sogen. Cubebencamphers entscheidend nachgewiesen, dass derselbe, in den frischen Früchten nicht enthalten, sich erst bei der Aufbewahrung unter Einfluss der Atmosphärilien bildet, daher auch nur durch Abkühlung des aus alten Cubeben dar-

gestellten Oeles erhältlich ist. In vollkommenem Einklang mit diesem Sachverhalt steht auch die öfters beobachtete Sublimation kleiner Camphercrystalle auf die freien Wände der Vorrathsgefässe von Pulv. Cubeb. sowie die soeben von uns angeführte spontane Ausscheidung des Stearoptens aus sehr altem Oel. Dass auch die übrigen Angaben Schmidt's hinsichtlich unserer Substanz durch die neuerdings angestellten Bestimmungen durchaus bekräftigt werden, wird sich aus den folgenden Zeilen ergeben.

Die oben erwähnte Oelprobe betrug ungefähr 25 g., zeigte bei rein gelblicher Farbe dickflüssige Consistenz und liess die bedeutende Ausscheidung von Stearopten in Folge des nur wenig differirenden Refractionsvermögens des letztern nur undeutlich erkennen; das Oel schien von dünnen Membranen mit regelmässigen Contouren durchzogen zu sein und liess beim Ausgiessen die theilweise sehr grossen, mehrere Centimeter langen, circa 1 Cm. dicken Krystalle (anscheinend rhombische Octaëder mit beigemengten rhomb. Prismen im Gefässe zurück, aus dem sie erst nach Zertrümmerung desselben und zwar in einer Quantität von 5—6 g. erhältlich waren. Es dürfte diess wohl die relativ reichlichste Abscheidung von Cubebencampher aus Oel sein, welche, wenigstens den Angaben der chem. Literatur zufolge, je beobachtet wurde.

Bei näherer Untersuchung des möglichst sorgfältig abgetrennten, durch Waschung mit diversen Lösungsmitteln von anhängendem Oel befreiten Camphers wurden zunächst die von Schmidt bereits schärfer angegebenen physikalischen Eigenschaften, insbes. die Lösungsverhältnisse bestätigt und auch die von Schmidt nachgewiesene optische Eigenschaft der Linksdrehung des polarisirten Lichts constatirt, welche nach unsern Versuchen hinter dem linksdrehenden Vermögen des frischen Cubebenöls merklich zurücksteht, wenn beispielsweise alkalische Lösungen von gleichem Procentgehalte beider Substanzen verglichen werden. Der Schmelzpunkt des reinen Camphers wurde, mit Schmidt's Beobachtung nicht gänzlich übereinstimmend, bei 67° gefunden, der Siedepunkt dagegen

in Uebereinstimmung mit genanntem Autor bei 148°. Die früheren, oben erwähnten Angaben: 150°—155° Siedepunkt dürften wohl auf kleine Mengen anhaftenden Oeles (Siedepunkt 220°) zurückzuführen sein, der Schmelzpunkt Winkler's dagegen (70°) einer andern Methode der Schmelzpunktsbestimmung entsprechen.

Wichtiger als die Wiederholung dieser physikalischen Versuche erschien bei dem vorliegenden, reinen Material die Entscheidung der Frage, ob das Cubebenstearopten nach der analytisch begründeten Ansicht von Schmidt als $C^{30}H^{52}O^2$, d. h. als Cubebenhydrat ($C^{30}H^{48} + 2H^2O$) oder aber nach früher geäusserten Anschauungen als $C^{30}H^{48}O^2$, d. h. als ein an den Laurineencampher ($C^{10}H^{16}O$) erinnerndes einfaches Oxydationsproduct des Cubebenöles aufzufassen sei. Zu diesem Zwecke wurden die aus dem Oele abgetrennten Stearoptenkrystalle nach gehöriger Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol der Elementaranalyse unterworfen und dabei mit 3 Proben folgende Resultate erhalten:

	I.	II.	III.
C	80,99	81,42	80,80
H	11,57	11,16	11,38
O	7,44	7,42	7,82.

Die theoret. Berechnung ergiebt für

$C^{30}H^{48}O^2$		für $C^{30}H^{52}O^2$	
C	81,82	C	81,08
H	10,91	H	11,71
O	7,27	O	7,21.

Es scheint nun evident, dass die oben gegebenen Zahlen mit denjenigen der letztern Formel ($C^{30}H^{52}O^2$) weit genauer übereinstimmen und wir stehen daher nicht an, darin eine Bekräftigung der von Schmidt adoptirten Zusammensetzung ($C^{30}H^{52}O^2 = C^{30}H^{48}, 2H^2O$) zu erblicken, wobei noch bemerkt werden möge, dass die nicht zu läugnenden, theilweise die Grenze der gew. Fehlerquellen überschreitenden Abweichungen der 3 analyt. Daten sowohl unter sich als gegenüber den theoret. Zahlen ohne Zweifel durch die Schwierigkeit

zu erklären sind, den Campher von dem sehr hartnäckig anhaftenden und in diesem speciellen Falle jedenfalls stark oxydirten Oele gänzlich zu befreien.

Wenn demnach der Cubebencampher als Hydrat des Kohlenwasserstoffes $C^{15}H^{24}$ oder $C^{30}H^{48}$ zu betrachten ist, so erweist sich das Verhalten des Cubebenöls bei Zutritt der wasserhaltigen Atmosphäre als einer der seltenen Fälle, in denen ein aus Kohlenwasserstoffen bestehendes äther. Oel nicht nur, wie Terpentinöl, Citronenöl etc., sich unter Bildung von Säuren und harzartigen Producten mit atm. Sauerstoff verbindet, sondern zugleich die Fähigkeit spontaner Hydratbildung zeigt, während sonst das Vermögen, mit Wasser zu krystallisirten Hydraten zusammenzutreten, so characteristisch es für die äther. Oele des Typus $C^{10}H^{16}$ (Isomere und Polymere des Cymolhydrürs) sein mag, meist von der gleichzeitigen Anwendung chemischer Hülfsmittel (Schwefelsäure u. s. w.) abhängt. Dass das äther. Oel der Cubeben sich nicht nur in den lagernden Früchten selbst, sondern auch nach seiner Isolirung (durch Destillation aus frischen Cubeben) allmählig zu Stearopten hydratirt, dürfte namentlich aus der erwähnten Ausscheidung von circa 20 % Campher aus altem Oele hervorgehen, da wohl kaum anzunehmen ist, dass die besagte Oelprobe schon bei ihrer Destillation aus den Früchten diese bedeutente, trotz Aufbewahrung in der Kälte erst nach vielen Jahren auskrystallisirende Camphermenge enthalten habe.

Nachdem durch die angeführten Versuche, sowie durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure, die, wie schon Winkler fand, den Campher in ein hochgelbes Harz, jedenfalls eine unreine Nitroverbindung, verwandelt, der grösste Theil der Substanz aufgebraucht war, erschien es nicht ohne Interesse, durch Abkühlung von Cubebenöl noch weitere Mengen des Stearoptens zu beschaffen, um solches mit unserem spontan gebildeten Campher vergleichen und eventuell dessen Oxydations- oder Spaltungsproducte untersuchen zu können. Es wurde daher circa 1 Kilog. Cubebenöles aus einem zuverlässigen deutschen Droguenhause starker künst-

licher Abkühlung unterworfen. Es gelang uns jedoch trotz wochenlanger Kälteeinwirkung keineswegs, die erwartete Ausscheidung von Campher zu erzielen, wiewohl das fragl. Oel von dem Fabrikanten als aus mehrjährigen Cubeben dargestellt bezeichnet worden war und überdiess die Schmidt's Arbeit für campherführendes Oel characteristische Probe (die Trübung blanken Kaliummetalls) zeigte. Es ist daher wohl anzunehmen, dass die zur Darstellung benutzten Cubeben sehr arm an Campher waren, so dass letzterer, in zu geringer Menge im Oele enthalten, selbst bei gehöriger Abkühlung dennoch gelöst blieb. Das gelb-grünliche Oel zeigte ein spec. Gew. von 0,925 und im Uebrigen die von Schmidt genauer präcisirten Eigenschaften; doch vermochten wir die von Schmidt bei frischem Oele nachgewiesene Trennung in zwei chemisch identische, physikalisch differirende Oele (0,915 sp. Gew.; S. P. 220° und 0,937 sp. Gew.; S. P. 250°) nicht durchzuführen, was aber desshalb keinerlei Widerspruch mit Schmidt's Angaben involvirt, weil jene Möglichkeit der Trennung wohl für das Oel frischer Cubeben, nicht aber für das campherhaltige aus alten Cubeben besteht, da hier eine molekulare Veränderung des einen Gemengtheiles des frischen Oeles vorliegt. Dagegen dürfte es von einigem Interesse sein, dass sich bei den vorgenommenen Fractionirungen des besagten deutschen Oeles die vollkommene Richtigkeit der schon früher und bes. von Soubeiran und Capitaine (Ann. Chem. u. Pharm. XXXIV, 323 u. f.) hervorgehobenen Thatsache ergab, dass das Cubebenöl nur mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destillirbar ist, dagegen an und für sich der Rectification unterworfen, innerhalb 220—255° mehrere anscheinend constante Siedepunkte aufweist, um später unter nochmaliger Temperatursteigerung, (— 295 oder 300°) starker Farbveränderung und Rücklassung einer grünlich braunen viscösen Harzmasse weiter zu destilliren, wobei die spätern Destillate mehr und mehr dickliche, fadenziehende Consistenz und einen nicht mehr cubebenähnlichen, sondern acroleinartigen Geruch annehmen. Das von uns fractionirte Oel zeigte zwischen 230° und 290° schwankenden Siedepunkt, der bei

235° und 253° einige Zeit constant, sich bald auf 270° erhob, bei welcher Temperatur entschiedene Zersetzung stattfindet. Ebenso wie das äther. Oel wird auch das Stearopten rasch und wahrscheinlich vollständig zersetzt, wenn campherhaltiges Oel für sich destillirt und daher der Siedepunkt des Camphers bedeutend überschritten wird, während dasselbe bei der Oeldestillation aus Cubeben mit Leichtigkeit übergeht. Soubeiran und Capitaine hatten schon 1840 angegeben, dass sorgfältig von Wasser befreites Oel bei der Destillation die Eigenschaft zeigt, dass die ersten Portionen des Destillates mit tropfenförmig niedersinkendem Wasser gemengt sind; wir hatten Gelegenheit, dieses eigenthümliche Verhalten gleichfalls auf das Augenfälligste zu constatiren und glauben die Wasserausscheidung in dem wiederholt mit Chlorcalcium entwässerten, destillirenden Oele auf eine einfache Abspaltung des Wassers in dem Cubebenhydrate ($C^{30}H^{48} + 2H^2O$) zurückführen zu müssen. Dass übrigens das Cubebenöl überhaupt, durch Wärme, wohl auch durch Licht, sehr rasch physikalische Veränderung erleidet, erhellt aus dem weiteren Umstande, dass die optischen Eigenschaften (Linksdrehung des pol. Lichtes) in demselben Maasse sich abschwächen, als die Temperatur bei der Destillation reinen Oeles steigt. Während das erwähnte Oel bei 200 M. M. Säulenlänge (im Wild'schen Polarisationsapparat) eine Ablenkung von — 75,9 zeigte, ergaben bei der Rectification ohne Wasserzusatz die Fractionen von 180° — 200° — 60°, von 200° — 230° — 58°, von 230° — 260 — 34°, von 260° — 275° — 22°.*) Das Cubebenöl, aus welchem der hier besprochene Campher auskrystallisirt war, drehte 62° nach Links, hatte daher im Laufe der Zeit wohl gleichfalls Abschwächung erfahren.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die von frühern Beobachtern bestimmte rhombische Krystallform des Stearoptens nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte; die ursprünglichen Krystalle erlitten sowohl durch Anwendung

*) Sämmtliche optischen Versuche wurden mit den auf Normaltemperatur erkalteten Destillaten vorgenommen.

der Reinigungsmittel, welche zugleich Campher auflösen, als durch die selbst bei gew. Temperatur ziemlich rasche Verdampfung wesentliche Einbusse in der Schärfe der Kantenwinkel und der Form überhaupt, so dass von competenter Seite die Möglichkeit monoklinischer (anorthischer) Form hervorgehoben wurde.

Zürich, im Oktober 1874.

Darstellung der Harnsäure aus Guano.

Von E. Reichardt in Jena.

Ohne gerade etwas Neues bieten zu wollen, veranlassten mich wiederholte Anfragen, das in meinem Laboratorium seit lange gebräuchliche Verfahren hier zu besprechen.

Die im Handel gebotenen Guanosorten enthalten sehr verschiedene Mengen von Harnsäure, da dieselbe als erstes Product wohl in den Excrementen der Vögel enthalten war, aber durch weitere Zersetzung leicht in Ammoniak überführt worden und so entweder dies vorgefunden wird oder bei zufälligem Auslaugen auch das letztere nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Unter allen Umständen ist es daher nöthig, den Rohguano vorher wenigstens qualitativ auf die Anwesenheit und die etwaige Menge der Harnsäure zu prüfen. Hierzu genügt es, eine Probe desselben mit etwas Natronlauge im Uebermass zu kochen und das Filtrat mit Säure zu übersättigen. Nach einigem Stehen scheidet sich die Harnsäure vollständig aus und man kann sich darnach das Urtheil bilden. Die gleichzeitig mit niederfallenden färbenden Humussubstanzen sind flockig, die Harnsäure ist, wenigstens nach einigem Stehen, krystallinisch.

Der Guano enthält ausser der Harnsäure namentlich phosphorsauren Kalk und dieser ist bei der directen Behandlung mit Natronlauge lästig. Desshalb ist es vorzuziehen, den Rohguano zuerst mit verdünnter, roher Salzsäure zu behandeln. Man erwärmt bis zum Sieden und filtrirt, sollte

der Rückstand an Salzsäure noch abgeben, so muss diese Einwirkung wiederholt werden, um die in Säure löslichen Theile möglichst vollständig zu beseitigen. Der nunmehr verbleibende, gut ausgewaschene Rückstand wird dann mit Natronlauge im Uebermass erwärmt, dieselbe muss natürlich auch verdünnt werden und erkennt man das ausreichende Uebermass leicht an dem Klarwerden der durch Humussubstanzen ganz dunkel gefärbten Lösung. Man filtrirt von Neuem und fällt die Harnsäure aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure aus.

Hier kann man schon bei dem ersten Ausfällen viel der färbenden Substanzen, Humusstoffe, beseitigen, indem man vorsichtig die Säure zugiebt und die zuerst fallenden Humuskörper entfernt; jedoch erscheint die zuerst sich abscheidende Säure immerhin gefärbt und bedarf der weiteren Reinigung. Diese letztere ist jedoch auf gleichem Wege durch eigentlich fractionirte Fällung vollständig zu erreichen, jedenfalls viel schneller und eben so vollständig, wie bisher durch Behandlung mit Knochenkohle es erreicht wurde. Herr Apoth. E. Geissler, welcher hier einige Versuche machte, mag in den folgenden Worten seine eigenen Erfahrungen wiedergeben:

Reinigung der Harnsäure.

Die Reinigung und Entfärbung der rohen Harnsäure erfolgt meist mittelst Knochenkohle, eine Operation, die nicht nur zeitraubend, sondern auch kostspielig ist. Weit mehr empfiehlt es sich, die färbenden Huminkörper durch fractionirte Fällung mit Salzsäure zu entfernen.

Zu diesem Zwecke versetzt man die heisse alkalische Lösung unter Umschwenken, am Besten in einem Glascylinder, so lange mit Salzsäure, bis sich die ersten Spuren eines bleibenden Niederschlages zeigen; man rührt oder schwenkt nun noch einige Male tüchtig um und filtrirt dann. Ist das Durchlaufende noch gefärbt, so fügt man von Neuem einige Tropfen Salzsäure zu, schüttelt um und filtrirt und wiederholt dies so lange, bis das Filtrat hellgelb erscheint. Man fällt nun sofort mit Salzsäure im Ueberschuss, sammelt den rein

weiss erscheinenden Niederschlag auf einem Filter, wäscht sehr gut aus und trocknet. Hundert Gramme roher Harnsäure zur Hälfte mit Knochenkohle, zur Hälfte nach der vorbeschriebenen Methode gereinigt, lieferten je sechsundzwanzig Gramme eines schwach gelblich gefärbten Präparats; aber während auf die erste Weise 500,0 g. Knochenkohle verbraucht wurden, genügte nach der andern eine nur einmalige Filtration, um die Huminkörper gänzlich zu entfernen. Zur Controle wurde das auf dem Filter Zurückbleibende nochmals mit Natronlauge ausgekocht, dann abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt; es zeigte sich auch nicht der geringste Niederschlag.

Einige neue Vorkommnisse in dem Steinsalzbergwerke zu Stassfurt.

Von G. Krause, Leopoldshall-Stassfurt.

Zunächst ist das sogenannte „Fasersalz“ zu erwähnen. Es ist dies das strahlig-faserige Steinsalz, dessen Auftreten ziemlich vereinzelt und dessen Structur dem Fasergyps ähnlich ist. Es findet sich in dem Hangenden, eingelagert im Mergel, in geringer Entfernung vom Kainit. Bis jetzt hat man nur eine kleine Schicht an einer Stelle des Werkes aufgefunden. Die Mächtigkeit derselben beginnt mit 2 Cm. und verläuft in 8 Cm. Bei letzter Stärke ist es nicht von rein faserigem Gefüge, sondern geht in den derben durchscheinenden Zustand über oder ist ein Gemisch, mit beiden Eigenschaften versehen. An einer Stelle steht derbes Steinsalz an und hat hinter sich faseriges Mineral verborgen. Von den parallel laufenden Nadeln lassen sich einzelne derselben mit Leichtigkeit abspalten. Sie sind kaum 1 mm. stark und vollständig farblos, während sie in Vereinigung mit einander weisslich erscheinen, wohl durch dazwischenlagernde Luft bedingt. Gelingt es, das Gestein durch einen raschen Schlag der Quere nach zu trennen, so erblickt man eine ebene, farblose, durchsichtige Fläche. Das Fasersalz besteht nur

aus Chlornatrium, ist also frei von Anhydrit und Gyps, mithin ein reineres Product als das andere Steinsalz des Bergwerkes, welches selten gänzlich rein ist, aber meistens 1 bis 5 Proc. der genannten Beimengungen enthält. Die unmittelbar an den Mergel grenzenden Flächen sind hin und wieder durch Eisen gelblich gefärbt. — Auch in dem neuen Steinsalzbergwerke zu Wester-Egeln bei Egeln, einige Meilen von Stassfurt, kommt das Fasersalz in dünnen Schnüren von 1 Cm. Mächtigkeit eingelagert im Mergel vor.

Aehnlich dem vorigen Mineral wird auch der rothe, weisse und gelbe Carnallit mit denselben Eigenschaften gefunden, nemlich mit faseriger Structur, während diese drei Arten gewöhnlich krystallinisch mit muschligem Bruche oder in grosskörnigen Aggregaten vorkommen. Erste Modification zeigt sich in 4 — 8 Cm. mächtigen Schichten, nahe am Hangenden, die letzten beiden Variationen 1 — 2 Cm. stark an derselben Fundstätte. Es ist dieser rothe Carnallit nur gelblich roth und nicht so schön aussehend, wie es sonst der Fall ist, der gelbe ähnelt in der Farbe dem gelben Kainit. Wenn man ein Stück des rothen Carnallit in Wasser legt, so kann man bemerken, wie die löslichen Bestandtheile sich von einem förmlichen Gespinnst absondern und in Lösung gehen, während dieses zurückbleibt. Es hat dasselbe die Gestalt eines seiner Blätter beraubten Baumes im verkleinerten Massstabe. Das Gespinnst des strahligen rothen Carnallit ist hingegen mehr parallelfaserig ausgebildet. Von dem Mineral lassen sich die Fasern einzeln abziehen, in welcher Hinsicht es Aehnlichkeit mit dem Asbest hat. Der gelbe und weisse strahlige Carnallit theilen diese Eigenschaft nicht, sondern zeigen das Verhalten des Fasersteinsalzes, sind überhaupt nicht vollendet strahlig ausgebildet.

Neben dem blauen Steinsalze, welches von Reichardt zuerst besprochen, ist man hier auch auf blauen Sylvin gestossen. Ersteres ist mehr in Leopoldshall, letzteres mehr in Stassfurt zu suchen. Blauer Sylvin und farblose Sylvin-Krystalle finden sich in Begleitung des sogenannten derben Sylvin im Steinsalz und Carnallit, auch in Kieserit eingebettet,

endlich in Drusenräumen mit Boracit zusammen, in Verwerfungen unter dem Hangenden. Es steht mir ein kleines Stück zu Gebote, welches aus blauem Sylvin, derbem Sylvin und einem prächtigen Sylvin-Krystalle zusammengesetzt ist. Wie im Steinsalze, so sind auch in den Sylvin-Krystallen Gase, als Luftblase erscheinend, eingeschlossen. Ausser dem farblosen und blauen Sylvin hat man auch rosenrothe und gelbe Krystalle; die schöne Farbe der ersteren ist durch Eisenrahm bedingt. Letztere Vorkommnisse gehören hingegen nicht zu den häufigen. Der vorhin erwähnte derbe Sylvin unterscheidet sich in gewisser Hinsicht von demjenigen in Leopoldshall. Dieser kommt rein vor, ist weiss und porzellanartig glänzend. Jener ist stets verwachsen, hauptsächlich mit Steinsalzbänken der höheren Region, der Carnallit-Gegend. Er hat ein bläulich weisses Aussehen und ist in Flächen spaltbar.

Weiter ist über eine Seltenheit zu berichten, welche hier bisher noch nie bemerkt worden ist, die auch jetzt nur einzig in ihrer Art dasteht. Es ist dies nemlich Kupferkies im Verein mit Steinsalz und wiederum Demjenigen der Carnallit-Schicht. Das betreffende Stück Steinsalz, auf welchem die Krystalle des Kupferkieses sind, war ursprünglich mit Kalisalzen verwachsen, wie man aus seiner Form schliessen kann, welche in dem Lösekessel der Fabrik mit Wasser ausgezogen wurden, wobei jenes ungelöst zurückblieb und unter dem Löserückstande nach dem Rückstandsberge gebracht wurde. Hier ward es aufgenommen. Der Kupferkies sitzt in Gestalt von Würfelchen auf, welche einen Durchmesser von 1 — 3 mm. haben. Auch Zwillingsgebilde befinden sich unter ihnen.

Ausser dem gewöhnlichen weissen Boracit kennt man auch Abänderungen in verschiedener Färbung, als gelben, grauen, grünen und braunen Boracit. Die drei letzten Arten sind selten und ist ihre Farbe vielfach von organischen Bestandtheilen abhängig. Der gelbe Boracit ist häufiger und bildet grössere und kleinere Schnüre. Sie befinden sich in der Nähe des Hangenden und haben eine festere Beschaffenheit als diejenigen des weissen Minerals, welche leicht

schmierig werden. Ausserdem kommt der gelbe Boracit schnüren- und kugelförmig verwachsen und eingelagert vor und zwar in Begleitung von rothem oder weissem Carnallit oder von Steinsalz. Es entsteht somit ein eigenthümlich bunt gefärbter Stein. Der gelbe Boracit enthält Eisen, welches theils beigemengt, theils chemisch gebunden ist, indem es die Stelle des Magnesium einnimmt, wie z. B. auch im Talke der Fall eintritt. Herr Bischof, Bergrath a. D., will einmal im gelben Boracit 50,05 Proc. einer Verbindung von Borsäure mit Eisenoxydul gefunden haben. Ich habe leider das Glück bis jetzt noch nicht gehabt, trotzdem ich seit Monaten jedes Stück Boracit, welches gelblich, gelb oder gelbroth gefärbt ist, auf seinen Gehalt an Eisen untersuche. Ich habe noch nie über 4 Proc. Eisenoxyd entdecken können. Ich fand: 0,58, — 0,82, — 1,30, — 1,35, — 4,00 Proc. Eisenoxyd. Eine Probe aus oben erwähnter Schicht eisenhaltigem Boracit, welche gleichmässig gelb gefärbt war, so dass sie selbst beim Grubenlichte meine Aufmerksamkeit erregte, enthielt, nachdem sie mit kaltem Wasser gewaschen und danach getrocknet, 0,96 Proc. Eisenoxyd.

Ueber die Löslichkeit des Kainit in Wasser kann ich folgende Notiz mittheilen. Der gewöhnliche graue Kainit ist ziemlich leicht in Wasser löslich. 100 Th. Wasser lösen bei 18° C. 79,56 Th. Kainit, welche Zahl einem Procentgehalte von 44,30 entsprechen würde. Ebenso jedoch, wie das specifische Gewicht des Kainit sehr verschieden gefunden worden ist, wäre es auch möglich, dass obige Angaben nicht für alle Sorten des Kainit als massgebend zu betrachten sind.

In Betreff des Schoenit erlaube ich mir die Bemerkung zu machen, dass seine Existenz hier sehr stark angezweifelt wird. Mir ist es noch nicht gelungen, dieses Mineral zu erhalten. Die Beamten des Leopoldshaller Schachtes, wo man es zuerst bemerkt hat, sagen aus, dass es überhaupt nicht vorkäme. Vielleicht hat man es früher, als es durch H. Reichardt untersucht wurde, mit einem secundären Producte zu thun gehabt, entstanden aus dem Kainit, in ähnlicher Weise, wie man jetzt in abgebauten Strecken Sylvin stalakti-

tenförmig finden kann, welcher sich aus überlagerndem Carnallit bildet.

Schliesslich möge es mir noch vergönnt sein, einige Ansichten über die Bildung der beschriebenen abnormen Vorkommnisse zu entwickeln, indem dieselben in Uebereinstimmung gebracht werden können mit Erfahrungen, welche man hier, bei verschiedenen Fabrikationszweigen zu machen genügend Gelegenheit hat.

Es wurde angedeutet, dass sämmtliche Abarten der hiesigen Mineralien nur unter dem Hangenden vorkommen, wonach geschlossen werden kann, dass ihre Bildung eine der letzten gewesen sein muss. Als die Salzwässer, aus welchen das Salzlager entstanden, eine geringe Concentration hatten, konnten sie zunächst Steinsalz und Anhydrit nicht mehr gelöst halten, welche daher ausschieden. Nach und nach concentrirte sich die überstehende Mutterlauge, bis sie zuletzt ausser geringen Mengen schwerlöslicher Salze nur noch leicht lösliche Körper enthielt. Diese wurden endlich durch weiteres Verdunsten des Wassers auch verhindert, in Lösung zu bleiben und lagerten sich deswegen in ihrer characteristischen Form über die anderen Gesteinsarten. Ein Theil von ihnen wurde jedoch kurz vor dem Auskrystallisiren dadurch gestört, dass eine Erderschütterung eintrat. Wie erwiesen, steht die Bildung des Steinsalzes oft mit vulkanischen Erscheinungen in Verbindung. Daher kam es, dass dieser Theil Salze, welche gezwungen wurde, schnell auszuscheiden und zu krystallisiren, ungewöhnliche Formen annahm. Auf diese Weise entstanden die abweichenden Structuren, wie faseriges Steinsalz, faseriger Carnallit und ähnliche andere Producte.

Derselbe Process, wie er soeben dargethan, kommt in der That hier häufig genug vor, und es lässt sich der Verlauf desselben genau verfolgen. Als Beobachtungsstation dient am zweckmässigsten das Gebäude der Glaubersalzfabrikation oder eigentlich des Umkrystallisirens des Rohglaubersalzes. Dieses wird aus den Rückständen von der Chlorkalium-Bereitung dargestellt, indem die vorhandenen Magnesiumsulfat und

Chlornatrium sich im Laufe der Zeit umsetzen. Der Rückstand wird dann mit Wasser ausgezogen und man lässt dann das Glaubersalz durch die Kälte des Winters aus der Lösung, welche sich in Bassins befindet, die im Freien stehen, ausscheiden. Das Rohproduct wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Diese Arbeit ist, obgleich es nicht so scheint, ungleich schwieriger, als erstere.

Bereitet man eine sehr dünne Lösung von Glaubersalz und lässt sie in die Krystallisirbottige fliessen, so setzen sich zwar die Glaubersalzkrystalle an den eingehängten Fäden in regelrecht ausgebildeten Exemplaren an, jedoch hat man die Rechnung ohne den Wirth gemacht, indem die Ausbeute zu gering ist und man bei solchem Verfahren unmöglich zu den bekannten billigen Preisen das Präparat herstellen könnte. Man muss daher concentrirter lösen. Nun tritt aber ein anderer Umstand hinderlich in den Weg und zwar ist es der, welchen ich vorhin bei der Bildung der oberen Schichten der Salze des Bergwerkes, welche also auch concentrirt gelöst waren, annahm. Dieser Uebelstand, welchen man zu bekämpfen hat, besteht in jeder geringsten Erschütterung. Abgesehen von äusseren Zufälligkeiten, welche sich vielleicht vermeiden liessen, tritt folgender Fall häufig ein. Da der obere Theil der Flüssigkeit im Bottig zuerst erkaltet und Krystalle anschiessen lässt, so wird diese Anhäufung bald so gross und schwer, dass von den Krystallen, welche sich oben an den Fäden angesetzt haben, Theile losgelöst werden und auf den Boden des Bottiges fallen. Durch diese Erschütterung scheiden sofort grosse Mengen Glaubersalz der mittleren und unteren Schicht aus, aber nicht in der gewöhnlichen Form, sondern fein krystallisirt, im Aussehen sehr ähnlich mit Bittersalz. Man nennt die Abänderung hier „Schneesalz," und es trägt dieses die Schuld, dass es vielen Fabrikanten kaum gelingt, Glaubersalz in grossen Krystallen zu erhalten.

Was das Vorkommen des Kupferkieses auf Steinsalz anbelangt, so lässt sich nur annehmen, dass es von anderen kupferhaltigen Gegenden angeschwemmt ist, als die oberen

Schichten der Salzlager in der Bildung begriffen waren. Ich habe wenigstens in hiesigen Wässern keine Spur von Kupfer gefunden.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat.

Von Ed. Marquis.

I. Welcher Smilaxsorte gebührt der Vorzug bei Anfertigung der in der Medicin gebräuchlichen Präparate?

Nach einem Zeitraum von 18 Jahren war mir kürzlich die angenehme Gelegenheit geboten, das Pharmaceutische Institut zu Dorpat in seiner würdigen Ausstattung und Vervollkommnung in Augenschein zu nehmen, wobei Herr Professor Dr. Dragendorff, auf meine Bitte in liebenswürdigster Weise eingehend, mich als Hospitirenden im Institut aufnahm und mir den Vorschlag zu meiner nachstehenden Arbeit machte.

Die meisten in der Literatur vorliegenden Analysen der Smilaxsorten behandeln fast ausschliesslich die Ermittelung und Bestimmung des aus dem Extracte gewonnenen Smilacins und des Stärkemehles der Wurzeln. Die unter einander abweichenden Methoden, welche die Chemiker dabei einschlugen, ergaben variirende Resultate.

Palotta*) war der Erste, welcher im Jahre 1824 das wirksame Princip der Sarsaparille darstellte und mit dem Namen Pariglin bezeichnete. Beinahe zu gleicher Zeit glaubte Folchi ein neues Princip, das Smilacin, in dieser Wurzel entdeckt zu haben. 1831 kündigte Thubeuf eine neue Substanz der Sarsaparille an, welche er Salseparin nannte; endlich machte Batka die Entdeckung einer Säure, Parillinsäure.

*) Buchn., Repertor. für die Pharm. II. Reihe. I Bd. 1835. S. 269.

Poggiale*) gab sich die Mühe, alle ebengenannten Substanzen, jede nach dem Verfahren ihres Entdeckers, in etwas grösserm Maassstabe und rein darzustellen, ihre Eigenschaften sorgfältig zu studiren, und sie der Elementaranalyse zu unterwerfen; er kam dadurch zu dem erwünschten Resultate, dass sie nicht nur in ihrem physischen und chemischen Verhalten, sondern auch in ihrer Zusammensetzung vollkommen gleich sind, und mithin ein und denselben Körper darstellen.**)

Ingenohl***) beschreibt die physikalischen Merkmale der gebräuchlichsten Sarsaparillsorten, ermittelt die Quantitäten Extract und Smilacin, welche man davon erhält und prüft das Verhalten der Auszüge gegen Reagentien. Die Sarsaparille von Veracruz gab am meisten Extract und Smilacin (72 Gran von 8 Unzen). Zur Ausziehung der Wurzel mit Wasser bewährte sich eine Temperatur von 40° am Besten. †)

Auch Pfaff und Canobbis haben Beide die Sarsaparille untersucht. Der grosse Unterschied zwischen den Resultaten dieser beiden Chemiker, vorzüglich rücksichtlich des Gehaltes an Stärkemehl, zeigt, dass sie sich verschiedener Sorten zu ihrer Untersuchung bedienten. Nach der Art ihres Verfahrens bei der Analyse musste ihnen das Parillin entgehen. ††)

Folchi in Rom hat die Sarsaparille auf Smilacin geprüft. Die wässerige Auskochung mit Thierkohle behandelt, gab eine gelblich weisse krystallinische Substanz, welche in kaltem Wasser löslich, schwerlöslich in Alkohol war, den Veilchensaft grünte, anfangs fast geschmacklos schien, aber später brennenden Reiz der Schleimhäute bewirkte. †††)

---

*) Journal de Pharm. 1834. Nr. 10. p. 553.

**) Journal de Pharmacie l'Octobre 1834. p. 553: Sur le princip actif. de la salsepareille.

***) Buchner's Repert. für d. Pharm. 1848. II. R., 50. Bd. S. 523.

†) Archiv der Pharm. XLIII. 230.

††) Brandes, Archiv des Apothekervereins. Band XVIII. S. 277.

†††) Brandes, Archiv des Apoth.-Ver. Bd. XVIII. S. 277.

Nach Thubeuf*) wird die Wurzel mit warmem Alkohol ausgezogen, der Alkohol ($^7/_8$ Theile) abdestillirt, der Rückstand mit Thierkohle behandelt und nach 24 bis 48 Stunden filtrirt. Es setzt sich das Salseparin in Form eines körnigen Pulvers ab, welches man von Neuem in Alkohol löst und umkrystallisirt. Die alkoholischen Mutterlaugen dampft man zur Trockene ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und filtrirt, um ihn von den fetten, harzigen und färbenden Theilen, welche er enthält, zu befreien. Die wässerige Flüssigkeit wird ebenfalls zur Trockene gebracht, das Rückständige in Alkohol gelöst und zur Krystallisation abgedampft. Es krystallisirt in kleinen, strahlenförmig zusammengehäuften Nadeln, ist weiss und geruch- und geschmacklos, wenn es wasserfrei ist, besitzt aber einen bitterlich scharfen, nauséeusen Geschmack, wenn man es in Wasser oder Spiritus auflöst. Es ist schwerer als Wasser, unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem, weniger aber in kaltem Alkohol. Kochender Aether löst es ebenfalls; vollständig wird es von flüchtigen, weniger von fetten Oelen aufgenommen. Die Auflösungen bräunen sehr schwach die Curcumatinktur, haben keine Einwirkung auf Lackmustinktur, den Veilchensaft grünen sie und schäumen leicht.

Den Procentgehalt an Smilacin**) in den Wurzeln bestimmten:

	de Veracruz,	de Lima,	de Caracas,	Lissabonens.,	de Honduras.,	Jamaicensis.
Adrian	1,688	1,458	1,292	1,125	1,083	1,042
Ingenohl	1,880	—	—	1,410	1,100	—

Leider sind mir gerade die Originalabhandlungen dieser Autoren nicht zugänglich, so dass ich keine Auskunft über die Art, wie sie ihre Analysen ausgeführt haben, geben kann.

Guillermond ***) hat die Ausbeute an wässerigem Extract aus den Sarsaparillewurzeln bestimmt; er erhielt aus 120 g. Sarsaparille mit 240 g. Wasser ausgezogen:

---

*) Buchner's Repert. für d. Pharm. II. Reihe. I. Bd. 1835. S. 269.

**) Wigger's Handbuch der Pharmacognosie. 1846. S. 154.

***) Buchner's Repert. für d. Pharmacie. IV. Bd. S. 103.

A.	Durch Einweichung und Auspressen	20 g.	Extract.
B.	Durch Verdrängung	17 „	„
C.	Durch Einweichung und Verdrängung	19 „	„

Aus 300 g. pulverisirter Sarsaparille mit 600 g. Wasser:

A.	Durch Einweichen und Auspressen	58 g.	Extract.
B.	Durch Verdrängung	54 „	„
C.	Durch Einweichung und Verdrängung	52 „	„

Prof. J. Trapp*) berichtet über angestellte Untersuchungen mit aus genau gleich grossen Sarsaparillemengen von Jamaica und Honduras bereiteten wässerigen Abkochungen, um den Unterschied beider Sorten, betreffs ihrer physischen Eigenschaften, des Verhaltens zu gewissen Reagentien und des Quantums an Extract, vergleichend hervorzuheben. Er fand Folgendes:

Die Abkochung der Jamaica	Die Abkochung der Honduras
war intensiv braunroth gefärbt.	war hellbraun gefärbt.
Der Geruch und Geschmack bedeutend intensiver	als von dieser.
Von Eisenchlorid wird sie fast schwarz gefärbt.	Dasselbe Reagens bewirkt kaum eine Veränderung.
Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt einen starken Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit erscheint fast farblos.	Dasselbe Reagens giebt einen starken Niederschlag; doch bleibt die Flüssigkeit braun gefärbt.
Essigsaures Uranoxyd fällt einen flockigen Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit bleibt intensiv roth gefärbt.	Dasselbe Reagens zeigt keine merkliche Veränderung.
Concentrirte Schwefelsäure auf den holzigen Theil der gespaltenen Wurzel gebracht, färbt den Durchschnitt derselben intensiv roth.	Dasselbe mit dieser Sorte unternommen, lässt nur einen kleinen Theil des Wurzeldurchschnittes schwach röthlich erscheinen.

*) Pharmaceut. Zeitschr. für Russland. Jahrg. VI, 1867. S. 721.

Aus 12 Unzen Wurzelsubstanz resultirten 3 Unzen 7 Drachmen wässeriges Extract von rothbrauner Farbe.

Aus einer gleichen Menge dieser Wurzel wurden 2 Unzen 6 Drachmen eines wässerigen, braun gefärbten Extracts erhalten.

Da in den Lehrbüchern die Smilaxsorten mit chemischen Analysen, und zwar mit einer vergleichenden, die Werthe speciell ausdrückenden Uebersichtlichkeit der hauptsächlichsten Bestandtheile noch nicht näher bedacht sind, und die Schätzbarkeit der verschiedenen Sorten bisher noch gewöhnlich nach dem Gehalte an Stärkemehl bestimmt wird, jedoch pharmakologischen Versuchen Aschenbrenners und Anderer zufolge die im Handel vorkommende billige Veracruz als die wirksamste und an Smilacin reichhaltigste sich herausgestellt haben soll,*) nichts desto weniger aber gerade diese Sorte in den Apotheken verworfen wird, so glaube ich durch meinen Beitrag eine Lücke ausgefüllt zu haben, um auch die zunächst sich aufdrängende und vielfach angeregte Frage, welcher Smilaxsorte der Vorzug gegeben werden kann, einer Beurtheilung und Entscheidung näher zu bringen.

Die zur Untersuchung benutzten Droguen waren mir durch Herrn Professor Dr. Dragendorff aus den Sammlungen des Pharmaceutischen Instituts zu entnehmen freigestellt und begleitete mich sein freundlicher, anleitender Rath während meiner Arbeit.

Zugleich hatte ich durch die Gefälligkeit des Herrn Obergärtners Stelling vom botanischen Garten die Freude, auch ein Quantum einer daselbst cultivirten Smilax aspera**)

*) Lehrbuch der Pharmacognosie v. A. Wigand 1874, S. 84.

**) Ueber Smilax Aspera. Buchner's Repertor. für d. Pharm. 1839. II. Reihe. 16. Bd. S. 268. Nach Hr. Garden besitzt die Wurzel zwei auffallende Merkmale, nemlich einen aromatischen, an Pfirsichblüthe erinnernden Geruch und beim Kauen einen angenehmen mandelartigen Geschmack. Das Extract giebt eine in Prismen krystallisirte Substanz, welche einen starken, stechenden Geschmack nebst Ekel, ja sogar Schwindel verursachen soll. Der Stoff ist in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem löslich, sehr leicht in Alkohol, desgleichen in Aether, in äthe-

zu erhalten, die ich neben der Smilax china*) mit in den Kreis meiner Untersuchungen zog.

Ueberhaupt waren folgende lufttrockene Sarsaparilla- resp. Smilaxsorten zur Analyse verwandt:

* S. Honduras (1874 eingekauft), recht mehlig und fett.

S. Honduras vom Jahre 1865, sehr mager ohne mehlige Rinde.

S. Caracas (1868 eingekauft), ziemlich dick aber meistens ohne deutliche mehlige Rinde.

S. Italica, von Wiggers an Dragendorff geschenkt.

S. Lissbonensis, zwei Sorten, von denen eine aus dem Jahre 1866 stammt, die andere bereits seit 15 bis 20 Jahren in den Sammlungen des Pharmaceutischen Institutes liegt. Letztere sehr mager und im Rauche getrocknet.

---

rischen und fetten Oelen, sowie in concentrirter Schwefelsäure löslich. Die wässerige Auflösung reagirt schwach sauer. Bei einer Wärme von 32° R. schmilzt die krystallinische Substanz und beim Erkalten oder bei Berührung mit einem Glasstabe erstarrt sie wieder; bei 52° verwandelt sie sich in Dampf und noch unter dem Siedepunkte des Wassers verflüchtigt sie sich vollständig. Garden schliesst aus diesen Eigenschaften, dass die krystallinische Substanz zu den Säuren gehöre und nennt sie Smilasperasäure. (London med. gaz. vol. XX, pag. 800.).

*) Zur Kenntniss der Chinawurzel von Dr. H. Reinsch. Jahrbuch für prakt. Pharmacie v. Herberger und Winkler. VIII. Bd. 1844. p. 291. Auf Amylum wurde durch Jodtinktur geprüft und nachgewiesen, dass es sich so verhält wie gewöhnliches Amylum. Nach ihm sind in der Wurzel enthalten: [1])

Smilacin, Zucker, Gerbsäure und harziger Farbstoff	2,8.
Gerbsäure, Gerbsäure-Absatz, gummiger Farbstoff, krystallisirbarer Stoff	4,8.
Wachsartiger Stoff	0,3.
Balsamisches Harz	0,4.
Pflanzenleim, stärkeartiges Skelett, Salze von Kali, Kalk u. Mangan	2,6.
Stärke und Salze, durch heisses Wasser ausgezogen	23,5.
Stärke und Gerbsäure, durch Kali ausgezogen	34,0.
Pflanzenfaser	20,0.
Wasser	11,6.

1) Wigger's Pharmacy novie 1864. S. 145.

** S. Jamaica, (1865 eingekauft), dunkelbraun (nicht rothbraun), sehr reich an Fibrillen.

S. Veracruz ohne Knolle, 1874 aus einer hiesigen Apotheke bezogen.

S. Veracruz ohne Knolle, eine ungewaschene Drogue, 1865 angekauft.

S. Veracruz schon circa 15 — 20 Jahren vorräthig mit der Knolle, von welcher die Nebenwurzeln getrennt, jedes besonders untersucht wurde,

Smilax aspera und

Smilax China.

* Guibourt*) hält die Sarsaparilla von Honduras für die beste Sorte, Pfaff dagegen für eine schlechtere.

** Prof. J. Trapp erwähnt:**) die Sarsaparilla von Jamaica des englischen Handels ist die einzige Sorte der von der British Pharmacopoeia von 1864 aufgenommenen Sarsaparilla.

Rücksicht nahm ich bei meinen Untersuchungen auf den Gehalt an Feuchtigkeit, Extract, Smilacin, Stärkemehl, Schleim, Zucker und Asche, die ich mittelst der später zu beschreibenden Methoden quantitativ ermittelte. Auch auf ihre Smilacinreaktionen und auf die Färbungen der resultirenden Auszüge etc. wurde besondere Rücksicht genommen.

Um später öftern Wiederholungen einzelner Manipulationen vorzubeugen, sei mir gestattet, in Kürze zu bemerken,

dass alle Trocknungen der Substanzen bei 110° C. vollzogen wurden,

dass nach Abzug der vorher gewogenen, in Arbeit gebrachten Geräthschaften, als: Platintiegel, Gläser, Kölbchen, Abrauchschälchen, Filter etc., der Kürze wegen nur das resultirende absolute Gewicht hier angegeben ist,

dass, wenn nicht ausdrücklich eine andere Stärke angegeben ist, der in Arbeit genommene Spiritus 80 % haltig war,

dass das Digeriren der Substanz mit Spiritus und Abdestilliren des Letztern stets auf dem Dampfbade vollzogen wurden,

*) Brandes Archiv des Apoth.-Vereins. Bd. XVIII. S. 277.

**) Pharm. Zeitschrift für Russland. Jahrg. VI. S. 722.

dass der Uebersichtlichkeit halber die Resultate der mit den verschiedenen Objecten ausgeführten Einzelbestimmungen in tabellarischer Form und schliesslich das Resultat der ganzen Untersuchung gleichfalls tabellarisch zusammen gestellt werden soll, und dass ich von einigen Sorten, von denen mir reichlicheres Material zu Gebote stand, zwei Analysen ausgeführt habe, mir dadurch auch zugleich ein Urtheil über die Zuverlässigkeit der gewählten Untersuchungsmethode zu verschaffen. Wo dies geschehen ist, führe ich die Ergebnisse meiner Arbeit unter I und II an.

Ausführung der Analyse.

1. Feuchtigkeitsbestimmung.

Die gröblich gepulverte, lufttrockene Substanz wurde, nachdem sie zwischen Klammergläsern abgewogen worden, so lange im Trockenofen bei 110° erhitzt, bis nach Abkühlung derselben und Wägung das Gewicht constant blieb.

Sorte.	In Arbeit genommen.	Die Gewichtsdifferenz als Feuchtigkeitsgehalt berechn.	Feuchtigkeit in %.
Honduras 1874, I.	1,116 g.	0,116 g.	10,39
„ „ II.	1,0 „	0,103 „	10,3
„ 1865.	1,007 „	0,104 „	10,32
Caracas 1868, I.	1,015 „	0,114 „	11,33
„ „ II.	1,0 „	0,112 „	11,2
Italica 1865.	0,755 „	0,084 „	11,12
Lissbonensis alt.	1,067 „	0,124 „	11,62
„ 1866.	1,011 „	0,111 „	10,97
Jamaicens. 1865, I.	1,030 „	0,115 „	11,16
„ „ II.	0,438 „	0,049 „	11,19
Veracruz ohne Knolle 1874 aus einer hiesigen Apotheke	1,0 „	0,107 „	10,7
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungew. Drogue	1,0 „	0,098 „	9,8
Veracruz alt a) Knolle	1,011 „	0,082 „	8,11
„ „ b) Nebenwurzeln	1,002 „	0,091 „	9,08
Smilax aspera	1,0 „	0,091 „	9,1
„ China	1,005 „	0,126 „	12,53

2. Bereitung des weingeistigen Auszuges und des spirituösen Extractes aus der Wurzel.

Die gröblich gepulverte Substanz wurde in einem Kölbchen mit 50 C.C. Weingeist übergossen und nach Verschluss des Kölbchens mit einem durchbohrten Pfropfen, der ein 6 bis 8 Fuss langes Glasrohr trug, im Dampfbade 24 Stunden lang digerirt. Die Flüssigkeit wurde durch vorsichtiges Abgiessen und Filtriren von dem Wurzelrückstande getrennt, auf letzteren wieder 50 CC. Weingeist gegeben, das Kölbchen mit dem Glasrohrstöpsel versehen, abermals 24 Stunden digerirt, dann filtrirt und endlich noch ein drittes Mal mit 50 CC. Spiritus ganz wie oben erwähnt behandelt. Die rückständige mit Weingeist ausgewaschene Wurzelsubstanz im Kölbchen mit dem Filter wurden mit A bezeichnet und zur fernern Bearbeitung aufgehoben.

Der Weingeist wurde durch Destillation in einem vorher gewogenen Kölbchen abgezogen und das erhaltene Extract im Dampfbade so lange getrocknet, bis es nach Abkühlung und Wägung constantes Gewicht besass.

Sorte.	In Arbeit genomm.	Farbe und Leichtfiltrirbarkeit der Tinctur.	Extractmenge und Farbe.	Extract in %.
Honduras 1874, I.	5,0 g.	hellgelb, filtrirt sehr langsam	0,279, gelbbraun	5,5
„ „ II.	5,0 „	desgleichen	0,272, desgl.	5,44
„ 1865.	5,0 „	braungelb, filtr. leicht	0,669, braun	13,38
Caracas 1868, I.	5,0 „	goldgelb, filtr. leicht	0,481, braun	9,62
„ „ II.	5,0 „	desgleichen	0,471, desgl.	9,42
Italica 1865.	3,0 „	gelb, filtrirt leicht	0,253, hellbraun	8,43
Lissbonensis alt.	5,106 g.	gelbbraun, filtr. leicht	0,468, dunkelbraun	9,16
„ 1866.	5,0 g.	hellgelb, filtr. leicht	0,433, braun	8,66
Jamaicensis 1865, I.	5,0 „	rothbraun, filtr. sehr leicht	0,617, tief rothbraun	12,34
„ „ II.	5,0 „	desgleichen	0,611, desgl.	12,22
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apoth.	5,0 „	gelb, filtrirt leicht	0,460, gelbbraun	9,2
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungewasch. Drogue.	5,0 „	braungelb, filtr. leicht	0,740, rothbraun	14,8
Veracruz alt,				
a) Knolle.	5,0 „	gelb, filtrirt leicht	0,392, gelbbraun	7,84
b) Nebenwurzeln.	5,0 „	gelb, filtrirt leicht	0,461, braun	9,22
Smilax aspera.	5,0 „	braungelb, filtr. leicht	0,698, dunkelbraun	13,98
„ China.	5,0 „	hellgelb, filtr. leicht	0,177, gelbbraun	3,54

3. Bearbeitung des spirituösen Extractes.

a) Prüfung auf Zucker.

Das trockene spirituöse Extract wurde mit 5 CC. kaltem destillirten Wasser versetzt und 24 Stunden unter bisweiligem Umschütteln macerirt, hierauf durch ein kleines Filter filtrirt, mit kaltem destillirten Wasser so lange nachgewaschen, bis die durchlaufenden Tropfen farblos erschienen und, auf einer Glasplatte erhitzt, keinen bemerkbaren Rückstand hinterliessen. Das erhaltene Filtrat wurde auf 50 CC. verdünnt und mit Fehling'scher Kupferprobeflüssigkeit geprüft.

Die Reaction auf Zucker war nur bei drei Sorten: Caracas, Veracruz und Smilax aspera deutlich hervortretend, doch immer noch so gering, dass ich von einer quantitativen Bestimmung abstehen musste und nur qualitative Prüfungen unternahm, zugleich aber auch die Färbung der bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit notirte. Die Caracassorte gab bei der ersten Prüfung keinen röthlichen Beleg im Abrauchschälchen, dagegen resultirte beim zweiten Mal ein solcher, der mit destillirtem Wasser abgewaschen und mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure befeuchtet sich darin sofort klar löste und auf Zusatz von Aetzammoniakflüssigkeit die tiefblaue Kupferfärbung annahm. Von allen Sorten enthielt die Smilax aspera relativ am Meisten Zucker.

Smilaxsorte.	Farbe der abfiltrirten wässerigen Flüssigkeit 50 CC.	Reaction auf Zucker und Färbung der bis zum Sieden erhitzten Mischung.
S. Honduras 1874, I.	gelbbraun	keine Reaction, Farbe schmutzig braun.
„ „ II.	gelbbraun	keine Reaction, Farbe schmutzig braun.
Honduras 1865.	braun	keine Reaction, Farbe braun.

Smilaxsorte.	Farbe der abfiltrirten wässerigen Flüssigkeit 50 CC.	Reaction auf Zucker und Färbung der bis zum Sieden erhitzten Mischung.
Caracas 1868, I.	braun	Trübung ohne Niederschlag, Farbe dunkelbraun.
„ „ II.	braun	Spuren v. Zucker, Farbe dunkelbraun.
Italica 1865	gelbbraun	keine Reaction, Farbe braun.
Lissbonensis alt	braun	keine Reaction, Farbe braun.
Lissbonensis 1866	gelbbraun	keine Reaction, Farbe braun.
Jamaicensis 1865, I.	tief rothbraun	schwache Trübung ohne Abscheidung eines Niederschlages, Farbe rothbrau.
„ „ II.	tief rothbraun	desgleichen.
Veracruz ohne Knolle 1874, a. ein. hies. Apoth.	rothbraun	Spuren v. Zucker, Farbe dunkelbraun.
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungew. Drogue	rothbraun	keine Reaction, Farbe rothbraun.
Veracruz alt, a) Knolle	braun	keine Reaction, Farbe braun.
„ „ b) Nebenwurzeln	braun	keine Reaction, Farbe braun.
Smilax aspera	dunkelbraun	deutliche Reaction von Zucker, Farbe dunkelbraun.
Smilax China	gelb	keine Reaction, Farbe braun.

b) Smilacinbestimmung.

Der spirituöse, — nach dem Behandeln mit destillirtem Wasser —, zurückgebliebene Extractrest (im Filter und Kölbchen) wurde mit kochendem Spiritus so lange ausgezogen, bis alles Lösliche vollständig erschöpft war und die vom Filter abfliessenden Tropfen weder mit Schwefelsäure auf Smilacin reagirten, noch überhaupt einen Rückstand hinterliessen. Auf dem Dampfbade wurde hierauf der spirituöse Auszug in vorher gewogenem Gläschen mit parallel senkrechter Wan-

dung bis zur Trockene gebracht und der Rückstand nach constanter Gewichtsanzeige berechnet.

Zunächst muss ich constatiren, dass das nach dieser Methode dargestellte Smilacin allerdings durch Spuren von Harz bräunlich gelb gefärbt erscheint, dass aber immerhin die Deutlichkeit seiner Schwefelsäure-Reaction in keiner Weise beeinträchtigt ist. Die Asperasarsaparille war auch hier wieder die an Harz reichhaltigste.

Smilaxsorte.	Smilacin.	Smilacin in %.	Nach Abzug des Smilacins in Wasser lösliche Antheile des spirituösen Extractes vorhandene sonstige Bestandtheile.
Honduras 1874, I.	0,027 g.	0,54	4,96 %.
„ „ II.	0,029 „	0,58	4,86 „
Honduras 1865.	0,063 „	1,26	12,12 „
Caracas 1868, I.	0,075 „	1,5	8,12 „
„ „ II.	0,080 „	1,6	7,82 „
Italica 1865.	0,026 „	0,86	7,57 „
Lissbonensis alt	0,043 „	0,86	8,30 „
Lissbonensis 1866.	0,043 „	0,86	7,80 „
Jamaicensis 1865, I.	0,084 „	1,68	11,66 „
„ „ II.	0,089 „	1,78	10,44 „
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apotheke	0,071 „	1,42	7,78 „
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungew. Drogue	0,075 „	1,5	13,3 „
Veracruz alt, a) Knolle	0,062 „	1,24	6,60 „
„ „ b) Nebenwurzeln	0,074 „	1,48	7,74 „
Smilax aspera	0,256 „	5,12	8,86 „
Smilax China	0,034 „	0,68	2,86 „

Nach vollständiger Beseitigung des Smilacins mit kochendem Alkohol restirten ganz geringe Mengen eines auf den Filtern flockenartig anhaftenden braunen Rückstandes, der sich in Aether, Chloroform und Petroleumäther nicht löste.

c) Smilacin-Reaction.

Es entstand nach Befeuchten des trockenen, bräunlich gelben Smilacins mit concentrirter Schwefelsäure (sechs Tropfen) folgender Farbenwechsel:

Anfangs rothbraun, allmählig übergehend in braunroth bis kirschroth mit seitlich eingefassten blauen und violetten Stellen bei allen Sorten.

Smilaxsorte.	Die durchsichtige flüssige Schicht war gefärbt nach Verlauf von					
	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden	4 Stunden	5 Stunden	8 Stund.
Honduras 1874, I.	violett braunroth.	braunroth, blau u. violett vorherrschend.	schmutzig blauviolett.	schmutzig violettgrau.	fast schwarzgrau mit schmutzig violetten Stellen.	bräunlich schwarze Färbung.
„ „ II.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
„ 1865.	violett braunroth.	braunroth mit viol. u. blau gemischt.	schmutzigblau, violett u. braun.	schmutzig violettgrau.	schwarzgrau violett.	desgl.
Caracas 1868, I.	dunkel violettroth.	dunkel violettroth.	dunkelroth, mehr blau u. violett.	violett, blaugrau.	schwarzgrau mit schmutzig violetten Stellen.	desgl.
„ „ II.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Italica 1865.	violett braunroth.	rothbraun u. violett.	viol. mit rothbraun.	schmutz. viol. grau.	schwarzgrau, viol.	desgl.
Lissbonensis alt.	violett braunroth.	rothbraun in violett übergehend.	blau u. violett mit rothbraun.	schmutzig violettgrau.	schwarzgrau mit schmutzig violett.	desgl.
„ 1866.	violett braunroth.	braunroth mit viol. u. blau gemischt.	schmutzigblau, violett u. braun.	schmutzig violettgrau.	schwarzgrau, violett.	desgl.
Jamaicensis 1865, I.	violett u. kirschroth.	dunkel kirschroth mit violettem Ton.	dunkelroth in blau u. violett sich mischend.	violett mit blaugrau.	schmutzig violett in schwarzgrau übergehend.	desgl.
„ „ II.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Veracruz ohne Knolle 1874 aus einer hies. Apotheke.	violett kirschroth.	dunkel kirschroth, mehr blau u. violett vorherrschend.	dunkelroth, schmutzig blau u. violett.	braunroth u. violett mit blau u. grau gemischt.	schmutzig violett in grau übergehend.	desgl.
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungewasch. Drog.	violett kirschroth.	dunkel kirschroth, mehr blau u. violett vorherrschend.	dunkelroth, schmutzig violett u. blau.	braun u. violett mit blaugrauer Mischung.	schmutzig violett in grau übergehend.	desgl.
Veracruz alt, a) Knolle.	tief braunroth in viol. sich mischend.	braunroth, mehr mit blau u. violett gem.	dunkelroth und schmutzig violett.	braun u. violett mit blau u. grau.	schmutzig violett in grau übergehend.	desgl.
b) Nebenwurzel.	intensiv braunroth mit violettem Ton.	braunroth mit blau u. violett.	dunkelroth mit violett und schmutzig blau gemischt.	bräunlich violett in grau übergehend.	violettgrau in schwarz übergehend.	desgl.
Smilax aspera.	braunroth u. blauviolett.	dunkel rothbraun mit violett.	schmutzig violettbraun in graublau übergehend.	violettgrau.	schwarzgrau.	desgl.
„ china.	braunroth u. violett.	dunkel rothbraun mit violett.	dunkel viol. u. grau mit braun gemischt.	schmutzig violettgrau.	violettgrau, fast schwarz.	desgl.

d) Einige Eigenschaften des in Wasser löslichen Antheils vom spirituösen Extract.

Das braun gefärbte wässerige Filtrat röthete schwach blaues Lackmuspapier.

Mit neutralem essigsauren Bleioxyd entstand ein hellgrauer Niederschlag; basisch essigsaures Bleioxyd bewirkte dasselbe, die überstehende Flüssigkeit wurde farblos. Salpetersaures Silberoxyd gab einen graubräunlichen Niederschlag, der sich weder in Essigsäure, noch in Salpetersäure löste.

Die Flüssigkeit wurde durch Eisenoxyduloxydlösung schwach dunkel gefärbt; nur in dem Jamaicaauszug entstand eine schwärzliche, olivenartige Färbung. Salpetersaures Quecksilberoxydul gab einen grau gelben Niederschlag. Gegen Quecksilberchlorid, Jodtinktur und Kupferoxydlösung verhielt sich die Flüssigkeit negativ. Es dürfen demnach als wesentliche Bestandtheile dieses Auszuges neben Chloriden Salze der gewöhnlichen Pflanzensäuren und nur bei der Jamaica-Sarsaparilla, wie bereits Trapp angegeben, grössere Mengen Gerbstoff aufgeführt werden.

4. Darstellung des wässerigen Extractes und Bestimmung des darin enthaltenen Schleimes.

Die rückständige Wurzelsubstanz im Kölbchen nebst Filter mit A bezeichnet (siehe oben Ziffer 2) wurde eine Woche hindurch und zwar bei täglich erneuertem Aufguss mit je 25 CC. kaltem destillirten Wasser macerirt und abfiltrirt, wobei vor jedesmaliger Beschickung die im Filter anhaftende, beim Filtriren zugeschwemmte Wurzelsubstanz durch vorsichtiges Abnehmen dem betreffenden Kölbchen zurückerstattet war. Um dem Verderben vorzubeugen, wurde das gewonnene Filtrat täglich in vorher abgewogenem Abrauchschälchen auf dem Dampfbade zur Trockene eingedickt. Nach vollständigem Erschöpfen der Wurzel mit destillirtem Wasser wurde der Auszug auf 50 CC. gebracht und die Farbe desselben notirt.

Hierauf wurde im Dampfbade verdunstet und der trockene Rückstand gewogen. Es resultirte Nachstehendes:

Smilaxsorten.	Farbe des wässerigen Auszuges auf 50 CC. concentrirt.	Extractmenge.	Extract in %.
Honduras 1874, I.	braun	0,130 g.	2,6
„ „ II.	braun	0,128 „	2,56
Honduras 1865.	hellbraun	0,349 „	6,98
Caracas 1868, I.	dunkelbraun	0,155 „	3,1
„ „ II.	dunkelbraun	0,159 „	3,18
Italica 1865.	gelb	0,134 „	3,36
Lissbonensis alt	dunkelbraun	0,246 „	4,81
Lissbonensis 1866.	hellbraun	0,250 „	5,0
Jamaicensis 1865, I.	dunkelrothbraun	0,487 „	9,74
„ „ II.	dunkelrothbraun	0,491 „	9,82
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apotheke	rothbraun	0,375 „	7,5
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungew. Drogue	rothbraun	0,355 „	7,1
Veracruz alt, a) Knolle	hellbraun	0,160 „	3,2
„ „ b) Nebenwurzeln	rothbraun	0,505 „	10,1
Smilax aspera	rothbraun	0,196 „	3,92
Smilax China	hellgelb	0,165 „	3,3

Dieses wässerige Extract wurde wiederum in 3 CC. destillirtem Wasser gelöst, mit 15 CC. Alkohol von 85% gemischt und das ausgeschiedene Präcipitat auf ein vorher gewogenes und bei 110° C. getrocknetes Filter gebracht, mit Weingeist so lange nachgewaschen, bis die zuletzt ablaufenden Tropfen weder gefärbt waren, noch, auf Glas verdampft, einen Rückstand hinterliessen, dann bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet und dasselbe notirt.

Sowohl die Farbe des mit Alkohol ausgewaschenen Schleimes, als auch die der resultirten spirituösen Waschflüssigkeit sind nachstehend in Aufnahme gebracht. Aus der spirituösen Waschflüssigkeit wurde der Alkohol zum grössten Theile durch Abdestilliren getrennt, der Rückstand mit destillirtem Wasser bis auf 25 CC. verdünnt und mit Fehling'scher Kupferlösung auf Zucker geprüft; doch lieferten sie alle negative Resultate.

Smilaxsorte.	Farbe des ausgesüssten Schleimes.	Gewicht des getrockneten Schleimes.	Schleimgehalt in %.	Farbe der Waschflüssigkeit auf 25 C. C. verdünnt.	Nach Abzug des Schleims berechnen sich als sonstige Bestandtheile des wässrigen Extractes.
Honduras 1874, I.	schmutzig graugelb.	0,102 g.	2,04	gelblichweiss.	0,56 %
„ „ II.	schmutzig graugelb.	0,105 „	2,1	gelblichweiss.	0,46 „
„ 1865.	schmutzig graugelb.	0,213 „	4,26	gelb.	2,27 „
Caracas 1868, I.	schmutzig braungelb.	0,125 „	2,5	hellgelb.	0,60 „
„ „ II.	schmutzig braungelb.	0,125 „	2,5	hellgelb.	0,68 „
Italica 1865.	schmutzig graubraun.	0,081 „	2,7	gelblichweiss.	0,66 „
Lissbonensis alt.	graubraun.	0,220 „	4,3	gelb.	0,51 „
„ 1866.	schmutzig graubraun.	0,173 „	3,46	gelb.	1,54 „
Jamaicensis 1865, I.	dunkel rothbraun.	0,425 „	8, 5	braungelb.	1,24 „
„ „ II.	dunkel rothbraun.	0,422 „	8,44	braungelb.	1,38 „
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apoth.	schmutzig graubraun.	0,194 „	3,08	hellbraun.	4,42 „
Veracruz 1865 ohne Knolle ungewaschene Drogue.	schmutzig graubraun.	0,203 „	4,06	hellrothbraun.	3,04 „
Veracruz alt, a. Knolle.	schmutzig gelbgrau.	0,091 „	1,82	hellgelb.	1,38 „
„ „ b. Nebenwurz.	schmutzig kaffeebraun.	0,419 „	8,38	rothgelb.	1,72 „
Smilax aspera.	schmutzig graubraun.	0,107 „	2,14	gelb.	1,78 „
„ China.	schmutzig graubraun.	0,114 „	2,28	hellgelb.	1,02 „

Der durch Alkohol ausgeschiedene und getrocknete Schleim, aus abermals frisch bereiteten wässerigen Wurzelauszügen, wurde mit Natriummetall geglüht, hierauf ausgelaugt, filtrirt, mit Eisenoxyduloxydlösung und Salzsäure versetzt; es entstand nur eine hellgrün blaue Färbung, so dass die dem Schleim beigemengten Spuren von Pflanzenalbumin fast als Null zu betrachten sind. Die vom Schleim abfiltrirte Flüssigkeit reagirte neutral.

Durch salpetersaures Quecksilberoxydul entstand ein flockiger braungelber Niederschlag.

Basisch essigsaures Bleioxyd gab einen voluminösen braungelben Niederschlag; ein ähnlicher wurde gebildet von neutralem essigsauren Bleioxyd. Schwefelsaures Eisenoxydul-oxyd bewirkte braune Trübung und Niederschlag. Auf die Flüssigkeit wirkten nicht ein: Salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, Quecksilberchlorid und Jodtinktur.

5. Schleimeinäscherung und Gewichtsmenge des aschefreien Schleims.

Es wurden die sub. Ziff. 4 rückständigen Filter mit dem Schleim im vorhergewogenen Platintiegel eingeäschert und so lange geglüht, bis constantes Gewicht sich herausstellte. Die in nachstehendem Verzeichnisse angeführten Zahlen des Aschengehaltes sind nach Abzug des Filtergewichtes in Rechnung gebracht.

Smilaxsorte.	Filter und Schleimgewicht.	Aschengehalt.	Asche in %.	Farbe der Asche.
Honduras 1874, I.	0,102 g.			
„ „ II.	0,105 „	0,021 g.	0,42	grauweiss
Honduras 1865.	0,213 „	0,020 „	0,40	gelbgrau
Caracas 1868, I.	0,125 „			
„ „ II.	0,125 „	0,010 „	0,20	hellgrau

Smilaxsorte.	Filter und Schleimgewicht.	Aschengehalt.	Asche in %.	Farbe der Asche.
Italica 1865.	0,081 g.	0,005 g.	0,16	gelbgrau.
Lissbonensis alt	0,220 „			
Lissbonensis 1866.	0,173 „	0,057 „	1,14	grau.
Jamaicensis 1865, I.	0,415 „			
„ „ II.	0,422 „	0,068 „	1,38	gelbgrau.
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apotheke	0,194 „	0,024 „	0,48	gelbgrau.
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungewasch. Drogue	0,203 „	0,019 „	0,38	graugelb.
Veracruz alt, a) Knolle	0,091 „	0,012 „	0,24	grau.
„ „ b) Nebenwurzel	0,419 „	0,026 „	0,52	gelbgrau.
Smilax aspera	0,107 „	0,030 „	0,6	hellgrau.
Smilax China	0,114 „	0,005 „	0,1	bräunlichgrau.

In dieser Gruppe blieben leider vier Posten (bei der Sarsaparilla von Honduras, Caracas, Lissabon und Jamaica) unausgefüllt, indem die betreffenden Schleimfilter durch unvorhergesehene Umstände verunglückten. Die betreffenden Lücken sind indess durch Parallelbestimmungen ergänzt, so dass im Wesentlichen und Ganzen dadurch kein besonderer Abbruch entstanden ist.

6. Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in den Smilaxsorten.

In der sub Ziff. 4 rückständigen Wurzelsubstanz wurde der Stärkegehalt bestimmt und zwar durch Ueberführung desselben in Zucker vermittelst 50 CC. vierprocenthaltiger verdünnter Schwefelsäure und achtstündigen Erhitzens auf dem Dampfbade, bis keine Reactionseinwirkungen weder mit Jodtinktur auf Amylum, noch mit Alkohol auf Dextrin wahr-

nehmbar waren. Jede der erhaltenen Lösungen wurde kalt durchfiltrirt und mit destillirtem Wasser auf 100 CC. verdünnt. Sie besassen eine hellgelbe Farbe.

Durch Titriren mit Fehling'scher Probelösung erfolgte bei dreimal wiederholtem Versuch der Verbrauch an Zuckerflüssigkeit für je 10 CC. schwefelsauren Kupferoxydes, anzeigend 0,05 Traubenzucker oder 0,045 Stärke, in nachstehenden CC. Mengen:

Smilaxsorte.	CC. Verbrauchsmengen der Zuckerlösung für 10 CC. Fehling'scher Probeflüssigkeit.	Stärkemehlgehalt in %.
Honduras 1874, I.	2,0 CC.	45,0
„ „ II.	2,0 „	45,0
Honduras 1865.	14,4 „	6,25
Caracas 1868, I.	3,8 „	23,68
„ „ II.	3,8 „	23,68
Italica 1865.	7,4 „	20,27
Lissbonensis alt	4,3 „	20,49
Lissbonensis 1866.	6,3 „	14,34
Jamaicensis 1865, I.	20,5 „	4,39
„ „ II.	20,5 „	4,39
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apotheke	13,0 „	6,92
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungewaschene Drogue	13,0 „	6,92
Veracruz alt, a) Knolle	29,0 „	3,1
„ „ b) Nebenwurzeln	9,6 „	9,37
Smilax aspera	6,0 „	15,0
Smilax China	3,0 „	30,0

7. Bestimmung des Aschengehaltes.

Die gröblich gepulverte Wurzel sub. Ziff. 1 im vorher gewogenen Platintiegel vollständig eingeäschert und geglüht,

bis keine Gewichtsabnahme ferner zu beobachten war, war gefärbt und besass an Gewicht:

Smilaxsorte.	In Arbeit genommen.	Gewicht der Asche	Asche in %.	Farbe der Asche.
Honduras 1874, I.	1,116 g.	0,053 g.	4,74	graugelb.
„ „ II.	1,0 „	0,048 „	4,8	graugelb.
„ 1865.	1,007 „	0,062 „	6,15	braungelb.
Caracas 1868, I.	1,015 „	0,043 „	4,23	graugelb.
„ „ II.	1,0 „	0,042 „	4,2	graugelb.
Italica 1865.	0,755 „	0,031 „	4,1	hellgraugelb.
Lissbonensis alt.	1,067 „	0,069 „	6,46	grau.
„ 1866.	1,011 „	0,044 „	4,35	braungelb.
Jamaicensis 1865, I.	1,030 „	0,084 „	8,15	bräunlichgrau.
„ „ II.	0,438 „	0,036 „	8,21	bräunlichgrau.
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apoth.	1,0 „	0,068 „	6,8	gelbgrau.
Veracruz 1865 ohne Kn., ungewasch. Drogue	1,0 „	0,124 „	12,4	graugelb.
Veracruz, a) Knolle	1,011 „	0,033 „	3,26	graugelb.
„ b) Nebenwurzel	1,002 „	0,069 „	6,88	hellgrau.
Smilax aspera	1,0 „	0,043 „	4,3	gelbgrau.
„ China.	1,005 „	0,016 „	1,59	graubraun.

Behufs einer vergleichenden Uebersicht der hauptsächlichsten Bestandtheile dieser Sarsaparillsorten habe ich nachstehende Tabelle angefertigt, in welcher die gefundenen Werthe für jeden Bestandtheil, in Procenten berechnet, ausgedrückt sind.

Sarsaparilla.	Die Mengen sind in Procenten ausgedrückt.										
	Feuchtigkeit.	Spirituöses Extract.	Smilacin.	In Wasser lösliche Antheile des spirituösen Extractes.	Wässriges Extract.	Schleim.	Asche des Schleimes.	In Alkohol lösliche Antheile des wässerigen Extractes.	Stärke.	Zucker.	Asche der Wurzelsubstanz.
Honduras 1874, I.	10,39	5,5	0,54	4,96	2,6	2,04		0,56	45,0		4,74
„ „ II.	10,3	5,44	0,58	4,86	2,56	2,1	0,42	0,46	45,0		4,8
„ 1865.	10,32	13,38	1,26	12,12	6,98	4,26	0,4	2,27	6,25		6,15
Caracas 1868, I.	11,33	9,62	1,5	8,12	3,1	2,5		0,60	23,68		4,23
„ „ II.	11,2	9,42	1,6	7,82	3,18	2,5	0,2	0,68	23,68	Spuren	4,2
Italica 1865.	11,12	8,43	0,86	7,57	3,36	2,7	0,16	0,66	20,27		4,10
Lissbonensis alt.	11,62	9,16	0,86	8,30	4,81	4,3		0,51	20,49		6,46
„ 1866.	10,97	8,66	0,86	7,80	5,0	3,46	1,14	1,54	14,34		4,35
Jamaicensis 1865, I.	11,16	12,34	1,68	11,66	9,74	8,5		1,24	4,39		8,15
„ „ II.	11,19	12,22	1,78	10,44	9,82	8,44	1,38	1,38	4,39		8,21
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apotheke.	10,7	9,2	1,42	7,78	7,5	3,08	0,48	4,42	6,92	Spuren	6,80
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungewaschene Drogue.	9,8	14,8	1,5	13,3	7,1	4,06	0,38	3,04	6,92		12,4
Veracruz alt, a) Knolle.	8,11	7,84	1,24	6,60	3,2	1,82	0,24	1,38	3,1		3,26
„ „ b) Nebenwurzel.	9,8	9,22	1,48	7,74	10,1	8,38	0,52	1,72	9,37		6,88
Smilax aspera.	9,1	13,98	5,12	8,86	3,92	2,14	0,6	1,78	15,0	Spuren	4,3
„ China.	12,53	3,54	0,68	2,86	3,3	2,28	0,1	1,02	30,0		1,59

Da das specifisch Wirksame in den Sarsaparillwurzeln wahrscheinlich nur dem Smilacingehalte zuzuschreiben ist, so wäre nach den aufgezeichneten Resultaten sowohl der Veracruzsorte, als der billigsten von allen, als auch der Sarsaparille von Jamaica, das Wort zu reden. Bevorzugte Anwendung hat erstere in Amerika, England und Frankreich gefunden, und letztere in England.

Dorpat, Januar 1875.

Prüfung der Marantastärke.

Von K. Calmberg, Apotheker in Darmstadt.

Nach der Pharmacopöe soll die Marantastärke mit zehn Theilen einer Mischung aus 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Wasser, nach 10 Minuten langem Schütteln keine Gallerte bilden, — eine Prüfung, die ich kürzlich zum erstenmale vornahm.

Zwei Proben, direct aus England, von gut renommirtem Hause bezogener Marantastärke, wurden mir von einem Droguisten zur Untersuchung übersandt, und als die eine schneller wie die andere, fast momentan, sich mit der Säure, nach vorschriftsmässiger Behandlung in Schleim verwandelte, bezog ich noch aus 5 Apotheken Muster, welche ausnahmslos ebensowohl, wie die, die ich in meiner Apotheke vorräthig habe, zur Gallerte wurden. Da ich nun nach der äusseren Beschaffenheit alle diese Sorten, mit Ausnahme einer einzigen, die aus derselben Quelle stammt, aus der ich unlängst das schlechte Pfeffermünzöl erhielt, für ächt halte, indem sie namentlich unter dem Mikroskop (bei 500maliger Vergrösserung), wenn auch nur bei Licht, deutlich die characteristische, fast gleich grosse Körnerbildung zeigen, so muss hier ein ganz bedeutender Irrthum vorliegen, oder leider zur Feststellung der in der Pharmacopöe aufgenommenen Prüfungsmethode, gerade eine Arrow-root-Sorte, die innerhalb 10 Minuten keinen Schleim gab und auch nur grade diese eine Sorte allein,

einer Prüfung unterzogen worden sein. Jedenfalls aber ist die mikroskopische Untersuchung allein schon genügend, da die eigenthümliche Schichtenbildung der Körnchen keinen Zweifel aufkommen lässt.

Darmstadt, Decbr. 1874.

B. Monatsbericht.

Zur Darstellung gasförmiger Jodwasserstoffsäure

empfiehlt A. Bannow die Verwendung des rothen Phosphors. Zu diesem Zwecke lässt man auf rothen Phosphor, der sich in einer tubulirten Retorte befindet, durch einen Tropftrichter eine Lösung von zwei Theilen Jod in einem Theile Jodwasserstoffsäure von 1,7 sp. Gew. tropfen. Anfangs geht die Reaction ohne Wärmezufuhr von statten. Wenn alles eingetragen ist, erwärmt man gelinde. Die Verhältnisse wählt man zweckmässig so, dass J und P nach der Formel P^2J^5 auf einander einwirken. (*Ber. d. d. chem. Ges. VII. 1498.*). *C. J.*

Diffusion von Gasen durch die Wandung der Seifenblasen

bemerkte Friedr. C. G. Müller. Man erzeugt Seifenblasen mit Hülfe eines dünnen rechtwinklig gebogenen Glasrohrs, welches an einem Ende mit einem kleinen Rande versehen ist, um den Blasen eine grössere Stützfläche zu bieten, und am anderen Ende ein Stückchen Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn trägt. Man ruft eine Seifenblase hervor, schliesst den Hahn, schiebt die mit Luft gefüllte Blase unter eine mit Wasserstoff gefüllte Glocke und lässt sie dort etwa $^1/_2$ Minute. Dann abgeschwenkt, steigt die Blase bis zur Zimmerdecke in die Höhe; der Flamme eines Bunsen'schen Brenners genähert, verpufft sie mit einer grossen gelben Flamme. (*Bericht d. deutsch. chem. Ges. VII, 1401.*). *C. J.*

Jodarsensäure.

Nachdem seinerzeit die von S. Zinno (Bd. 4 S. 158) behauptete Existenz einer Jodschwefelsäure von Michaelis und Köthe in Zweifel gezogen, hat neuerdings M. Wegner die Angaben desselben Chemikers über die Bildung der Jodarsensäure controlirt, und — wenn nicht noch übersehene Differenzen in der Art zu arbeiten sich heraus finden sollten — sehr unwahrscheinlich gemacht. Nach Zinno erhält man die Jodarsensäure durch Eintragen von in Wasser vertheiltem Jod in eine heisse wässerige Lösung arseniger Säure, so lange als noch keine bedeutende Färbung eintritt. Aus der durch Kohle filtrirten, concentrirten Flüssigkeit erhält man die Jodarsensäure in prismatischen Krystallen, von der Reaction eines löslichen Jodürs, (speciell: gelber Niederschlag, ohne rothbraunen Niederschlag.) Aus diesem Verhalten schliesst Zinno, dass bei dem Zusammenkommen von Jod und arseniger Säure nicht Jodwasserstoff und Arsensäure, wie bisher angenommen, gebildet werde. Dem gegenüber fand M. Wegner in identischen Versuchen nie prismatische Krystalle, sondern Octaëder in wechselnder Flächenausbildung, die sich als arsenige Säure erwiesen, und nur gelegentlich mit Jod verunreinigt waren. Die oben bezeichnete, filtrirte Flüssigkeit schied, wie Zinno nicht bemerkt zu haben scheint, Jod ab, und ein darauf basirter Versuch M. Wegners zeigte in der That, dass HJ und AsH^3O^4, wenn miteinander eingedampft, J und As^2O^3 geben. (*Ann. Chem. u. Ph. 174. 129.*).

C. E.

Löslichkeit des Ozon's und Verhalten gegen Stickstoff.

In einer neuen, umfänglichen Untersuchung über das Verhalten des Ozons gegen Wasser und Stickstoff, weist Carius zunächst nach, dass Ozon in der That von Wasser absorbirt werde, wenn es auch nicht gelang, den Absorptionscoëfficienten mit Sicherheit festzustellen. Diese Grösse schwankt zwischen 0,635 und 0,834. Ozon (O^3) ist inactiv gegen Wasser, obwohl es, wie auch Schöne fand, längere Zeit damit in Contact in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt wird. Dessgleichen wird auch Stickstoff in Gegenwart von Wasser und noch weniger trocken, durch Ozon oxydirt, vielmehr zeigt Carius, dass die bei der Ozonerzeugung auftretenden Stickstoffsäuren direct und nebenher gebildet werden.

Selbstverständlich werden durch Ozon die Stickoxyde momentan höher oxydirt, bemerkenswerther ist die durch Ozon veranlasste Oxydation von Ammoniak zu Ammoniumnitrit und — nitrat, nach folgender Gleichung:

$$2(NH^3) + 4(O^3) = NH^4NO^2 + 2HO + 4O^2.$$

Die Bildung des Nitrats lässt sich erklären durch 1) sogleich stattfindende weitere Oxydation des Nitrits durch Ozon, 2) durch das Wasserstoffsuperoxyd, 3) durch directe Oxydation mittels Ozon, wobei die Bildung von HO ausgeschlossen wäre:

$$2(NH^3) + 4(O^3) = NH^4NO^3 + H^2O + 4O^2.$$

Carius entscheidet sich für die zweite Annahme und führt den experimentellen Beweis für das gleichzeitige Auftreten von NO^2H und HO in der Natur. (*Ann. Chem. u. Ph. 174. 1.*). *C. E.*

Ueber Kältemischungen.

Berthelot hat auf dem Wege theoretischer Untersuchungen die Wärmemengen ermittelt, welche bei den verschiedenen Methoden zur Erzeugung künstlicher Kälte gebunden werden und dabei gefunden, dass dieselben, also auch die erzielten Kältegrade am Bedeutendsten sind bei Anwendung flüssiger Körper, welche gänzlich in Dampfform übergehen. Der Rechnung nach müsste bei Verdunstung von Aether die Temperaturerniedrigung 192°, von Schwefelkohlenstoff 530°, von flüssigem Ammoniak 460°, von flüssigem Stickoxydul 440° betragen, und wenn in der Praxis solche Resultate noch nicht erzielt worden sind, so rührt dies theils von der rasch erfolgenden Wiederzuleitung von Wärme aus der Umgebung her, theils aber auch davon, dass die zu solchen Versuchen dienenden Apparate noch sehr weiterer Vervollkommnung fähig sind. Wenn in Folge gefundener Verbesserungen derselben die uns in der Vergasung von Flüssigkeiten gebotene Kältequelle mehr als bisher ausgenutzt werden kann, dann wird man, so hofft Berthelot, zu weit niedrigeren Temperaturen, als die jetzt bekannten, und in grössere Nähe des absoluten Nullpunktes gelangen, welche nach den heute geltenden Theorieen etwa bei — 273° liegen müsste. (*Journal de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XX. pag. 5.*).

Dr. *G. V*

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Hydrate von Kalk, Baryt und Magnesia.

Rührt man nach Dr. Walker Kalkmilch mit CS^2 zusammen, so erscheinen nach etwa 24 stündigem Stehen hellorange gefärbte Nadeln von der ungefähren Zusammensetzung $CaCS^3 . 2 CaH^2O^2 + 6 H^2O$. Baryt und Magnesia geben lösliche Verbindungen. (*Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1459.*).

C. J.

Chemische Constitution des Bleichkalks.

W. Wolter's Methode, die unterchlorige Säure neben Chlor zu erkennen, beruht darauf, dass erstere mit Hg Oxychlorid bildet, letzteres Chlorür. Sind nur geringe Mengen unterchloriger Säure neben viel Cl vorhanden, so dass man das Oxychlorid nicht mehr leicht durch die Farbe des Products erkennen kann, so setzt man nach dem Schütteln mit Hg HCl zu, filtrirt und prüft im Filtrat mit $SnCl^2$ auf Hg, wodurch die unterchlorige Säure angezeigt wird. —

Man hat die Constitution des Chlorkalks hauptsächlich durch die Producte der Einwirkung von Säuren auf denselben erkennen wollen; jedoch sind die Angaben untereinander sehr abweichend, nur darin herrscht Uebereinstimmung, dass beim Zusammenbringen mit einem Ueberschuss starker Säuren der Chlorkalk nur Chlor und keine unterchlorige Säure entwickelt.

W. Wolters versuchte, auf anderem Wege zum Ziele zu kommen. Die Chlorkalklösung wurde filtrirt, das sogenannte wirksame Cl maassanalytisch bestimmt und zu abgemessenen Theilen dieser Lösung von stark verdünnten Säuren so viel zugegossen, als zur Zersetzung des angenommenen unterchlorigsauren Kalks eben hinreicht. Der in der Lösung vorhandene freie Kalk verhinderte, dass hierbei die Säure im Ueberschuss war. Die Flüssigkeit wurde destillirt, bis ein Viertheil übergegangen war, und dieses analysirt. Die Zersetzung geschah durch H^2SO^4, H^3PO^4, HNO^3 und durch eingeleitete CO^2.

Die verschiedenen Destillate zeigten ein auffälliges Schwanken im Verhältniss der unterchlorigen Säure zum Chlor. Es müssen also noch secundäre Processe vor sich gehen. Ein solcher Vorgang, die Einwirkung von Cl auf schwefelsauren u. s. w. Kalk ist bereits in den Lehrbüchern angegeben

$$Cl^4 + 2 CaSO^4 + H^2O = CaH^2(SO^4)^2 + CaCl^2 + Cl^2O.$$

Zur Untersuchung dieses Vorganges wurde $CaSO^4$ mit frischem Chlorwasser destillirt und ein Gemenge von Chlor und unterchloriger Säure erhalten.

Ausser dieser erheblichen Wirkung des Cl auf die genannten Salze, kann auch noch die Einwirkung desselben auf $CaOCl^2$ und $Ca(OCl)^2$ und die bekannte Wirkung der unterchlorigen Säure auf $Ca(OCl)^2$ unter Bildung von chlorsaurem Kalk stattfinden.

Aus allen diesen Veränderungen der Zersetzungsproducte des Bleichkalks geht hervor, dass durch solche Destillationsversuche kein Aufschluss über die chemische Constitution des Chlorkalks erlangt werden kann.

Es wurde nun untersucht, ob sich Chlorkalk beim Erhitzen (Destillation einer Lösung ohne Zusatz von Säure) wieder in Kalk und Chlor zerlegt. Im Destillat war Chlor und wenig chlorige Säure erhalten. Die Menge des Chlors war um so grösser, je concentrirter die Bleichkalklösung war.

Wurde in Lösungen von beziehungsweise Bleichkali und Bleichkalk ein gleich starker Strom CO^2 geleitet, so entwickelte die Bleichkalklösung einen weit stärkeren Geruch, als die erstere. Liegt dieser Unterschied darin, dass der Bleichkalk $CaOCl^2$, Bleichkali aber $KOCl$ ist, so ist nicht unwahrscheinlich, dass die unterchlorige Säure nicht so schwach ist, als man annimmt, und dass sie CO^2 austreibt. Mit einer conc. Lösung von unterchloriger Säure wurde auch wirklich aus Kaliumcarbonatlösung stürmisch CO^2 entwickelt, während eine gesättigte Chlorlösung in derselben alkalischen Flüssigkeit nur ein schwaches Aufperlen erzeugte. Wenn aber die unterchlorige Säure CO^2 austreibt, so wird sie auch im Stande sein, aus der Bleichverbindung $CaOCl^2$ Chlor frei zu machen, nach der Formel

$$CaOCl^2 + Cl^2O = Ca(OCl)^2 + Cl^2.$$

Lies sich diese Reaction nachweisen, so sprach das für die Existenz der Verbindung $CaOCl^2$ im Chlorkalk. Abgemessene Mengen von Lösungen der unterchlorigen Säure und eines Chlorkalks, der durch Cl gesättigt ist, wurden einzeln mit Hg geschüttelt, daneben gleiche Theile der Lösungen erst gemischt und dann mit Hg geschüttelt, und in beiden Theilen sowohl das Hg, welches als Oxyd, wie das, welches als Oxydul vorhanden war, bestimmt. Hierbei musste sich herausstellen, ob $CaOCl^2$ oder $Ca(OCl)^2$ in der Lösung des Bleichkalks existirt; denn aus der ersteren Verbindung wird durch unterchlorige Säure Chlor frei gemacht, aus der anderen

aber durch dieselbe bei erhöhter Temperatur oder starker Concentration chlorsaurer Kalk gebildet. Vor Ausführung dieser quantitativen Bestimmungen wurde der Inhalt beider Lösungen titrimetrisch festgestellt, um weniger unterchlorige Säure zu nehmen, als zur Zersetzung von $\overline{Ca}O\,Cl^2$ hinreicht, und die Bildung von chlorsaurem Kalk zu vermeiden. Die durch das Ergebniss der Analysen klargestellte Wirkung von Cl^2O auf Chlorkalk, unter Bildung von unterchlorigsaurem Kalk und Chlor nach der Formel

$\overline{Ca}O\,Cl^2 + Cl^2O = \overline{Ca}\,(Cl\,O)^2 + Cl^2$, beweist, dass sich im Chlorkalk und in der Lösung desselben $\overline{Ca}O\,Cl^2$ befindet. —

Es blieb noch die Frage offen, ob ein Zerfallen der Verbindung $\overline{Ca}O\,Cl^2$ in $\overline{Ca}\,Cl^2$ und $\overline{Ca}\,(O\,Cl)^2$ nicht doch in der wässrigen Lösung vor sich geht. Zur Beantwortung dieser Frage wurden gleich starke Chlorkalklösungen beziehungsweise sofort und nach längerer Zeit mit $\overline{CO}^2$ behandelt. Es ergab sich, dass eine Chlorkalklösung beim Aufbewahren verändert wird, und dass darin aus einer durch CO^2 leicht angreifbaren Verbindung, eine durch $\overline{CO}^2$ nicht oder nur schwer angreifbare entsteht. Erstere kann nur $\overline{Ca}OCl^2$ sein, letztere ist jedenfalls $\overline{Ca}\,(OCl)^2$.

Verfasser bespricht dann weiter das sogenannte unwirksame Chlor und den Aetzkalk im Chlorkalk. Früher wurde dem überschüssigen $\overline{Ca}\,Cl^2$, welches dem unwirksamen Cl entspricht, ein Platz in der Chlorkalkformel eingeräumt. Diese Zusammengehörigkeit machte jedoch Schwanken in der Menge dieses $\overline{Ca}\,Cl^2$ schon unwahrscheinlich. Nachdem es nun aber gelungen ist, Bleichkalke darzustellen, die kaum noch von diesem unwirksamen Cl enthalten, kann die Frage als erledigt betrachtet werden, dass dieses $\overline{Ca}\,Cl^2$ nur mechanisch beigemengt ist und hauptsächlich von der dem Cl beigemischten HCl herrührt. —

Auf Grund einer Reihe von Versuchen, welche im technischen Laboratorium zu Braunschweig angestellt wurden, nimmt Wolters in Bezug auf den $\overline{Ca}O$ die Bolley-Göpnersche Einhüllungstheorie mit der Modification an, dass es nicht $\overline{Ca}Cl^2$ allein ist, welches einhüllt, sondern auch die entstehende Bleichverbindung $\overline{Ca}O\,Cl^2$. (*Journ. f. pract. Chem. 10,128. 1874.*). *C. J.*

Gypsbildung aus Calciumcarbonat und Schwefel.

E. Pollacci berichtet über Bildung von Gyps in einem mit H^2O befeuchteten Gemenge von $CaCO^3$ und S und bestätigt auch, dass die organischen Substanzen der Ackererde diese Gypsbildung befördern. Auch die Carbonate von Ba, Sr und Mg werden unter gleichen Verhältnissen in Sulfate umgewandelt, am langsamsten $MgCO^3$. Aus einer Anzahl von Analysen schwefelhaltiger Bodenarten zeigt Pollacci, dass in letzteren kein Carbonat, wohl aber Sulfat in grösserer Menge vorhanden ist. Verfasser erinnert an das Zusammenvorkommen von Gyps und Schwefel und macht darauf aufmerksam, dass in Sicilien ein bedeutender Gypsgehalt des Bodens als günstiges Anzeichen bei Aufsuchung von Schwefelgruben betrachtet wird. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1295.*). *C. J.*

Molekulare Verbindung der Untersalpetersäure mit phosphorsaurer Magnesia.

Löst man pyro-phosphorsaure Magnesia (den bekannten Glührückstand von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia) in Salpetersäure von 1,25 sp. G. auf, kocht einige Zeit und verdampft zur Trockne, so erhält man nach E. Suck einen weissen gummösen Rückstand von saurer Reaction. Zerreibt man diesen und erhitzt ihn längere Zeit etwas stärker (auf dem Sandbade oder noch besser im Paraffinbade) so wird derselbe rostfarbig, während er bei gewöhnlicher Temperatur weissgelb erscheint. Bei stärkerer Hitze in einer Proberöhre giebt er Wasser und Untersalpetersäure aus, während pyrophosphorsaure Magnesia zurück bleibt. In Wasser ist der Körper fast unlöslich, röthet aber feuchtes blaues Lackmuspapier.

In Säuren entwickelt er unter Aufbrausen rothe Dämpfe und giebt unter diesen Umständen sowohl mit Eisenvitriol die bekannte Salpetersäure-Reaction als er auch aus Jodkalium (bei Salzsäure- oder Schwefelsäurezusatz) Jod frei macht.

Kalt in Salpetersäure gelöst und sofort mit molybdänsaurem Ammoniak versetzt, entsteht sogleich die Fällung von phosphormolybdänsaurem Ammon.

Aus diesen Reactionen folgt, dass der Niederschlag aus Magnesia, Wasser, Untersalpetersäure und Orthophosphorsäure besteht.

Die quantitative Analyse, bei welcher der Körper zur Wasserbestimmung in einer Glasröhre mit vorgeschichtetem

metall. Kupfer erhitzt und die Dämpfe über Chlorcalcium geleitet wurden (der Stickstoff wurde volumetrisch unter Anwendung einer langen glühenden Kupferschicht bestimmt), ergab sehr annähernd die Formel $2\left(PO^5\left\{\begin{matrix}2\,Mg\\HO\end{matrix}\right.\right)+NO^4$, woraus erhellt, dass NO^4 nur molekular gebunden ist, um so mehr als auch ebenso wie in dieser Substanz freie Untersalpetersäure beim Erhitzen dunkel wird. (*Fresenius' Ztschrft. f. a. Chem. 13, 3. S. 255.*). Dr. *E. F.*

Ein neues Uranchlorid.

Bei Versuchen, die H. E. Roscoe anstellte, um das Uranhexachlorid darzustellen, erhielt er zwar nicht dieses, aber ein anderes neues Uranchlorid, nemlich das Pentachlorid $\overline{U}Cl^5$. Diese Verbindung bildet sich neben dem wohlbekannten $\overline{U}Cl^4$, wenn man trocknes Chlor über ein mässig erhitztes Gemisch von reiner Kohle und irgend einem Oxyde oder Oxychloride des Urans leitet. Diese neue Verbindung existirt in zwei verschiedenen Zuständen. Lässt man das Chlor recht langsam zutreten, so erhält man lange, nadelförmige, dunkle Krystalle, die im auffallenden Lichte metallgrün und im durchscheinenden prachtvoll rubinroth erscheinen. Wird das Chlor schnell eingeleitet, so entsteht ein braunes, leicht bewegliches Pulver. Die Octaëder des Tetrachlorids setzen sich in dem der erhitzten Mischung zunächst liegenden Theile der Röhren ab; in einiger Entfernung davon findet man die dunklen Nadeln des Pentachlorids, während das braune Pulver grösstentheils bis zum entferntesten Theile der Röhre fortgeführt wird. $\overline{U}Cl^5$ ist äusserst hygroscopisch und zerfliesst an der Luft schon nach wenigen Minuten zu einer gelblich grünen Flüssigkeit. Es löst sich in $H^2\overline{O}$ mit zischendem Geräusche und unter Bildung von HCl dämpfen. Erhitzt man es für sich oder in einer Atmosphäre von $\overline{C}\overline{O}^2$ oder Cl, so zerfällt es in $\overline{U}Cl^4$ und freies Cl. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1131.*). *C. J.*

Ueber Färben mit Chromsäure.

Während bisher nur chromsaure Salze und hierunter in erster Reihe das chromsaure Blei zum Färben benutzt wurden, hat jetzt E. Jacquemin gezeigt, dass auch die Chrom-

säure allein sich direkt mit der Faser von Wolle und Seide verbinden, folglich für sich als Färbematerial dienen kann. Die fragliche Verbindung besitzt eine lebhafte gelbe Farbe, widersteht der Einwirkung des Waschens und der Seife, und es ist ihr Zustandekommen Angesichts der heftigen oxydirenden Wirkung der Chromsäure einigermaassen überraschend. In der Praxis wird folgendes Verfahren eingeschlagen. Man bringt die zu färbende Wolle in ein auf 60° erwärmtes Bad von kohlensaurem Natrium, um die letzten Spuren der etwa noch vom Bleichen herrührenden schwefligen Säure zu entfernen, wäscht sie dann wieder vollständig aus und bringt sie jetzt in das eigentliche Färbebad, welches für jedes Kilogramm Wolle 60 g. doppeltchromsaures Kalium und ebensoviel Schwefelsäure in 50 Litern Wasser gelöst enthalten muss. Bei einer Temperatur von 30° ist schon nach wenigen Minuten der Wolle ein helles Strohgelb ertheilt, während man dunklere Nüancen erhält, wenn die Wollstränge gegen 20 Minuten in dem fleissig bewegten Bade bleiben, ohne dass es nöthig wäre, hierbei mit der Temperatur über 60° zu steigen. Schliesslich folgt Auswaschen mit reichlichen Wassermengen. Das Färbebad ist übrigens keineswegs erschöpft, sondern vermag noch einer zweiten kleineren Portion Wolle eine wenn auch heller gelbe Farbe zu ertheilen. Aus diesem Grunde sowohl, als auch, weil die verwendeten Materialien an und für sich schon sehr billig sind, zeichnet sich das eben beschriebene Färbeverfahren durch grosse Wohlfeilheit aus und es soll das Färben von einem Kilog. Wolle nicht über 25 Centimes (= 20 Reichspfennig) zu stehen kommen. Die Vortheile dieser neuen Methode sind jedoch hiermit noch nicht erschöpft; die auf der Wolle fixirte Chromsäure hat nemlich einige ihrer werthvollsten chemischen Eigenschaften behalten. Sie vermag sowohl mit dem Blei noch die bekannte gelbe Verbindung einzugehen, als auch durch schweflige Säure reducirt zu werden. Wird sie in ein kaltes Bad von basisch-essigsaurem Blei gebracht, so entsteht die schönste und dauerhafteste Farbe von chromsaurem Blei, während ein prächtiges Grün erzielt wird, wenn man die mit Chromsäure gefärbte Wolle in wässerige schweflige Säure legt, welche dadurch in Schwefelsäure übergeht unter gleichzeitiger Bildung von grünem Chromoxyd in der Faser. Da nur thierische Faser, nicht aber Baumwolle von Chromsäure gefärbt wird, so kann dieses verschiedene Verhalten ein gutes Erkennungsmittel für fraudulöse Beimengung von Baumwolle in Wollenstoffen abgeben. Endlich lässt sich mit

Hilfe solcher durch Chronsäure gelb gefärbten Wolle künstlicher Farbstoff in Rothweinen nachweisen, da ächte Rothweine jene nur eigenthümlich lichtbraun, gefälschte aber ganz anders färben. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. pag. 257.*). Dr. *G. V.*

Aluminium

will J. Garneri in London in folgender Weise herstellen. Aluminiumoxyd, das auf eine der üblichen Weisen aus Kaolin, plastischem Thon etc. gewonnen ist, wird mit Holzkohle vermengt, 40 Thle. Kohle auf 100 Theile Oxyd, und zur Rothgluth erhitzt. Die noch heisse Masse wird in dunkelroth glühende Retorten gebracht, in welche man aus einem Gasometer Chlor leitet. Das entstehende und sich verflüchtigende Chloraluminium wird in Condensatoren aufgefangen und durch den electrischen Strom zerlegt. Das frei werdende Chlor führt man wieder in den Gasometer, welcher aus innen mit Blei belegtem Eisen construirt ist und mit Kohlentheer, der auf der Oberfläche mit Salzsäure bedeckt ist, abgeschlossen wird. Die Condensirgefässe sind aus inwendig glasirtem Eisenbleche. Der electrische Strom wird durch einen electromagnetischen Apparat hervorgerufen. (*Deutsche Industrie-Zeitung. Neue deutsch. Gew.-Zeit. 1874. p. 16.*). *C. Sch.*

Atmosphärischer Staub.

Tissandier hat die in der Pariser Luft suspendirten Staubmengen mittelst eines mit Wasser gefüllten Kugelapparats und einer mit Schiessbaumwolle gefüllten U röhre bestimmt und dabei gefunden, dass jeder Cubikmeter Luft unter gewöhnlichen atmosphärischen Bedingungen 7 bis 8 Millig. Staub führt. Der letztere enthält 32 % leicht verbrennliche organische Materien, 9 % in Wasser lösliche Salze (Chloride, Sulfate, Nitrate), 24 % in Chlorwasserstoffsäure lösliche Salze von Eisen, Kalk, Magnesia, Thonerde etc., und endlich 35 % Kieselsäure. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XIX. pag. 455. Vergleiche Bd. 5. S. 361.*).

Dr. *G. V.*

Physiologische Wirkung verdünnter Luft.

Das längst bekannte Uebelbefinden, welches Bergsteiger und Luftschiffer in bedeutenden Höhen zu befallen pflegt und sich in Blutungen aus Nase, Mund und Ohren, sowie in bleierner Schwere der Glieder und Congestionserscheinungen äussert, wurde bislang einzig und allein auf Rechnung des verminderten Luftdrucks in dem Sinne geschrieben, dass ausschliesslich oder doch hauptsächlich das mechanische Moment dabei in Betracht kam. Aus Versuchen von Bert, welche dieser an sich selbst in einer durch Saugpumpen beliebig verdünnbaren Atmosphäre angestellt hat, geht jedoch evident hervor, dass die erwähnten Symptome weit mehr die Folge sind eines Mangels an Sauerstoff zur Athmung und dass sich dieselben dem entsprechend mit Leichtigkeit beseitigen lassen durch Einathmen einiger Züge einer Mischung aus etwa gleichen Theilen Sauerstoff und Stickstoff. Durch zeitweilige Benutzung eines solchen Gasgemisches zum Athmen können die Nachtheile der zu starken Verdünnung der Luft wieder ausgeglichen und die Luftschiffer in den Stand gesetzt werden, sich zu viel beträchtlicheren Höhen als bisher zu erheben, wenn sie sich mit einem hinlänglichen Vorrathe jenes sehr sauerstoffreichen Luftgemenges versehen. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XIX. pag. 459.*). Dr. *G. V.*

Salpetrigsaures Ammoniak.

Berthelot hat dasselbe als weisse krystallinische, dabei aber elastisch zähe Masse erhalten durch doppelte Zersetzung von salpetrigsaurem Baryt mit schwefelsaurem Ammoniak und Abdampfen im Vacuum über Aetzkalk. Die bekannte Zersetzung dieses Salzes in Stickstoff und Wasser findet, wenn auch langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und es löst sich in dem so entbundenen Wasser das unzersetzte Salz leicht auf, wesshalb man in das Aufbewahrungsgefäss einen hygroskopischen Körper, wie Aetzkalk bringen muss.

In einfacher, sich auch zu einem Vorlesungsversuche eignender Weise erhielt ferner Berthelot das fragliche Salz durch gleichzeitiges Einleiten von Sauerstoff, Ammoniak und Stickoxyd in einen Glasballon, wobei die in reichlicher Menge an den oberen Theilen des Ballons sich ansetzenden Krystallkrusten von salpetrigsaurem Ammoniak in Folge der nach-

stehenden beiden, nebeneinander her laufenden Reaktionen entstehen:

$$NO^2 + O + NH^3 = N^2 + 3\,HO \text{ und}$$
$$3\,(NO^2 + O + NH^3 + HO) = 3\,(NH^3 . NO^4H).$$

(*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tom. XIX. p. 428.*).

Dr. *G. V.*

Einwirkung des Wasserstoffs auf Silbernitrat.

Die sich widersprechenden Angaben der Autoren über die Wirkung von Wasserstoffgas auf eine Lösung von salpetersaurem Silber, welche bald einen schwachen graugelben Niederschlag gegeben haben, bald gar nicht verändert worden sein soll, haben A. Pellet veranlasst, der Ursache dieser angeblichen Verschiedenheiten nachzuspüren. Es hat sich dabei gezeigt, dass allerdings fast immer jene schwache Fällung entsteht, wenn Wasserstoffgas durch eine kalte Lösung von Silbersalpeter geleitet wird, dass dieselbe jedoch ihren Grund in einem Gehalte des Nitrats an überschüssigem gelösten Silberoxyd hat, welches durch den beim Schmelzen des Höllensteins stattfindenden, wenn auch sehr geringen Verlust an Salpetersäure frei geworden ist. Diese geringe Menge freien Silberoxydes ist es, welche durch den Wasserstoff reducirt wird und zur Bildung des erwähnten Niederschlags führt. Die von dieser kleinen Menge reducirten Silbers abgegossene Lösung wird daher auch durch weiteres Einleiten von Wasserstoffgas in keiner Weise mehr verändert. In völliger Uebereinstimmung mit dieser Erklärung befindet sich auch die Erfahrung, dass der fragliche Niederschlag niemals erhalten werden konnte, wenn die Silbernitratlösung von vornherein mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert wurde. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XX. pag. 110.*). Dr. *G. V.*

Reduction der Silbersalze durch Phosphor.

J. Krüger schüttelt, um das als Reagenz benutzte und in Flüssigkeiten, Niederschlägen der manigfaltigsten Zusammensetzung enthaltene Silber wieder zugewinnen, dieselben mit einer ätherischen Phosphorlösung.

Der Niederschlag trennt sich sofort dunkelschwarz von der mehr oder weniger gelben Flüssigkeit. Sind in demsel-

ben weniger gefärbte Theilchen vorhanden, so ist zu wenig Phosphorlösung genommen worden. Man wiederholt so lange das Verfahren, bis der Niederschlag gleichmässig schwarz ist.

Auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen wird derselbe in einer Porzellanschaale mit Kalilösung gekocht. Man erhält alsdann reines Silberpulver. Will man es in Stangen haben, so schmilzt man Kalihydrat in einem Schmelztiegel und trägt nach und nach den getrockneten Niederschlag hinein. (*Year book of Pharmacy 1873. Nr. 156 du Répert. de Pharmacie. tome II. Juillet 1874. Nr. 402.*). *Bl.*

Uebermangansaures Zinkoxyd

ist als Injection wirksamer als schwefelsaures Zinkoxyd. Die gewöhnliche Darstellungsmethode ist: übermangansaures Silberoxyd wird niedergeschlagen, indem man heisse concentrirte Lösungen von übermangansaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd mischt und den Niederschlag mit einer Lösung von Chlorzink verreibt. Das Chlorsilber wird entfernt und das übermangansaure Zinkoxyd durch vorsichtiges Eindampfen erhalten. Der Prozess ist umständlich, doch giebt es noch keinen einfachern. Es klingt zwar plausibel: man neutralisire Uebermangansäure mit kohlensaurem Zinkoxyd, doch hat diese Säure die unangenehme Eigenschaft zu explodiren, wenn man sie in gebräuchlicher Weise aus übermangansaurem Kali herstellt.

Das übermangansaure Zinkoxyd bildet ein dunkelrothes krystallinisches Pulver, in seinen Haupteigenschaften dem Kalisalz ähnlich. Die Maximaldose ist 6,090 Centig. auf 29,232 g. Wasser. In diese Lösung getauchte Leinwand färbt sich roth, diese Farbe wird aber in einigen Minuten zu einem kaum wahrnehmbaren hellbraun.

Im Handel kommt ein Präparat vor, das aus mit übermangansaurem Kali gefärbtem gepulvertem schwefelsaurem Zinkoxyd besteht. Man entdeckt die Verfälschung nach Huskisson Adrian leicht durch Chlorbaryum. Das übermangansaure Zinkoxyd hat jetzt den zwölffachen Preis des Kalisalzes. (*The Chemist and Druggist. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVI, 4 th. Ser., Vol. IV. 1874. pag. 336.*). *R.*

Einige Verbindungen des Schwefelquecksilbers.

Bei dem Versuche, Zinnober auf nassem Wege durch Kupferpulver zu entschwefeln, erhielt K. Heumann ein schwarzes Product, ein Gemenge von Schwefelkupfer, unverändertem Cu und met. Hg. Beim fortgesetzten Kochen mit HNO^3 löst sich Cu und Hg, während der Rückstand weiss wird und dann der Formel $2HgS \cdot Hg(NO^3)^2$ entspricht, also identisch ist mit dem weissen Niederschlage, den eine geringe Menge von H^2S in der Lösung von $Hg(NO^3)^2$ hervorruft. Mit NaOH übergossen wird diese Verbindung erst gelb, dann braun, zuletzt schwarz. Das Schwarzwerden beruht auf der Abscheidung von HgS, in der Lösung befindet sich $NaNO^3$, während der Bodensatz ein Gemenge von 2 Mol. HgS auf 1 Mol. HgO ist. Verdünnte Säuren lösen letzteres auf, kocht man aber mit etwas concentrirterer HNO^3, so wirkt das gebildete $Hg(NO^3)^2$ auf das abgeschiedene HgS und erzeugt von neuem die weisse Verbindung. (*Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1388.*). *C. J.*

Einwirkung des Kupferchlorids auf Schwefelquecksilber.

Ausgehend von der eigenthümlichen Fähigkeit des HgS, sich mit Quecksilbersalzen direkt additionell zu vereinigen, versuchte K. Heumann, auch Verbindungen desselben mit anderen Metallsalzen darzustellen. Es wurde $CuCl^2$ gewählt, dessen Lösung aber selbst bei längerem Kochen keine Wirkung auf rothes oder schwarzes HgS ausübte. Als jedoch conc. HCl hinzugefügt wurde, entstand sofort ein brillant orangegelbes Pulver; dasselbe enthält viel Schwefel beigemengt, von dem es durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff leicht befreit wurde und dann folgende analytische Zusammensetzung hatte Hg . Cu . S . Cl., also der Bildungsweise gemäss der Formel $2HgS \cdot Cu^2Cl^2$ entsprach. Das Entstehen der Verbindung lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$3HgS + 2CuCl^2 = Hg^2S^2Cu^2Cl^2 + HgCl^2 + S.$$

$HgCl^2$ ist in der Lösung nachzuweisen, auch Cu^2Cl^2, welches jedenfalls einer anderweiten Umsetzung

$$HgS + 2CuCl^2 = HgCl^2 + Cu^2Cl^2 + S$$

seine Entstehung verdankt. NaOH färbt die Verbindung schwarz, alles Chlor geht in Lösung, und während Sauerstoff

an dessen Stelle tritt, resultirt ein Gemenge von 2 Mol. HgS auf 1 Mol. Cu^2O. Verdünnte HCl löst aus diesem Gemisch viel Hg und nur wenig Cu. Dies erklärt sich durch eine weitere Umsetzung, die der Niederschlag eingeht, nemlich

$$2HgS + Cu^2O = Cu^2S + HgO + HgS.$$

(*Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1390.*). *C. J.*

Verschlechterung der Farbe des Zinnobers, verursacht durch Berührung mit Kupfer und Messing.

Vor Jahren schon stellte Kamarsch Untersuchungen an, um die mehrfach in der Technik beobachtete Thatsache aufzuklären, dass beim Drucken mit Zinnober unter Verwendung von Kupferplatten meist braune oder schwärzliche Abdrücke erhalten werden. Kamarsch erkannte sofort, dass diese Farbenänderung auf der Bildung von Schwefelkupfer beruhen müsse, glaubte aber, der Schwefel stamme von Verunreinigungen des Zinnobers her, da eine Zersetzung des letzteren unter den vorhandenen Umständen höchst unwahrscheinlich sei. Neuerdings hat aber K. Heumann gezeigt, dass diese Zersetzung des Zinnobers in der That stattfindet. Ein blankes Kupfer- oder Messingblech wird alsbald mit einer Schicht schwarzen Schwefelkupfers überzogen, wenn man angefeuchteten reinen Zinnober mit einem Korkstopfen darauf streicht; ganz trockner Zinnober erfordert einen etwas stärkeren Druck. Eisen zersetzt den Zinnober nur bei höherer Temperatur und kann desshalb beliebig damit gerieben werden, ohne seine Nüance zu beeinträchtigen. Zink zerlegt ihn nur wenig, und da ZnS weiss ist, so macht sich eine Aenderung der rothen Farbe kaum bemerkbar. (*Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1486.*). *C. J.*

Ueber eine neue Eigenschaft des metallischen Rhodiums.

Sainte-Claire Deville und H. Debray haben bei Gelegenheit ihrer Arbeiten mit grossen Mengen von Platinmetallen die Entdeckung gemacht, dass das aus seiner Salzlösung durch Alkohol gefällte und in höchst fein zertheiltem Zustande befindliche Rhodium die merkwürdige Eigenschaft hat, unbeschränkte Mengen von Ameisensäure zu zersetzen, wobei letztere in Wasserstoff und Kohlensäure zerfällt.

Wenn nach längerer Benutzung desselben Rhodiums die Energie seiner Wirkung etwas abnimmt, so kann solche sofort wieder hervorgerufen werden durch Waschen und Trocknen des Metallpulvers unter Luftzutritt. Die Volume der beiden sich entwickelnden Gase sind völlig gleich gross und es ist der Process von einer erheblichen Wärmeentbindung begleitet. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. pag. 197.*). Dr. *G. V.*

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Granit.

F. Garrigou hat bei Gelegenheit der Untersuchung des Schwefelwassers von Luchon Gelegenheit gehabt, die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf granitisches Gestein zu beobachten. Er hat dabei gefunden, dass an solchen Stellen, wo die Luft gar nicht oder doch nur schwer Zutritt hat, der Schwefelwasserstoff unter Ablagerung von Schwefel sich zersetzt, dass er dagegen an anderen Stellen, wo ein Zuströmen der Luft stattfinden kann, eine gänzlich verschiedene Zersetzung erleidet, bei welcher nemlich neben Wasser noch Schwefelsäure resultirt. Letztere greift dann die Silicate des Gesteins an und es entstehen Auswitterungen von Sulphaten, welche Vorgänge allmählich zu einer völligen Zerbröckelung des Gesteins führen. (*Journal de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XX. pag. 283.*). — Dr. *G. V.*

Rauit, ein neues Mineral von Brewig.

Ein neues an der Insel Lamol bei Brewig in Norwegen gefundenes Mineral analysirte S. R. Paykull und gab demselben den Namen Rauit, von Rau, der altnordischen Göttin des Meeres. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

$\ddot{S}iO^2$	39,21 %.
$\ddot{A}l^2O^3$	31,79 „
$\ddot{F}e^2O^3$	0,57 „
$\ddot{C}aO$	5,07 „
Na^2O	11,55 „
H^2O	11,71 „
	99,90 %.

Hieraus berechnet Herr Paykull die Formel

$$\ddot{A}l^2O^3 . \ddot{S}iO^2 + {}^2/_3\, Na^2O . \ddot{S}iO^2 + 2H^2O\ {}^1/_3\, \ddot{C}aO.$$

Das Mineral ist glanzlos, nicht krystallisirt, schmilzt sehr schwierig vor dem Löthrohre und hat ein spec. Gew. von 2,48. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII. 1334.*). *C. J.*

Rhagit und Roselith.

1) Rhagit kommt auf der Grube „Weisser Hirsch" bei Schneeberg in hellgrünen Kügelchen vor, wurde von Prof. Weisbach als neues Mineral erkannt und seiner Weinbeerfarbe und traubigen Gruppirung halber mit dem Namen Rhagit belegt. A. Winckler.

Die Analyse ergab Zahlen, die der Formel entsprechen $Bi^{10}As^4O^{25} + 8H^2O$ oder $5Bi^2O^3, 2As^2O^5 + 8H^2O$.

2) Roselith, so benannt zu Ehren Gustav Rose's, war schon seit längerer Zeit bekannt, zählte aber zu den seltensten Mineralien, wurde im vergangenen Jahre in grösserer Menge auf der Grube „Daniel" bei Schneeberg entdeckt. Das Roselith zeigt die Farbe der Kobaltblüthe, wird beim Erhitzen schön lasurblau, nach dem Erkalten lavendelblau, während Kobaltblüthe bläulichschwarz wird. Die chemische Zusammensetzung entspricht der Formel $3RO, As^2O^5 + H^2O$, wobei unter R Calcium, Magnesium und Cobalt verstanden sind. (*Journ. f. pract. Chem. 10,190. 1874.*). *C. J.*

Kohlenoxyd im Tabackrauch.

Die Zusammensetzung des Tabacks ist Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, auch sind einige Bestandtheile des Tabackrauches genauer studirt, wie Nicotin, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Cyan etc. Dagegen scheint noch Niemand die beim Rauchen entstehenden Mengen von Kohlenoxydgas beachtet zu haben. Gerade dieser Bestandtheil aber des Rauches hat gewiss einen grossen Antheil an den Wirkungen desselben, wenn er nicht in manchen Fällen die Hauptwirkung verursacht. Dem Vorkommen nun des Kohlenoxydes im Tabackrauche hat Dr. Otto Krause in Annaberg eingehende Beachtung geschenkt, und erhielt er bei seinen Untersuchungen hierüber das Resultat, dass der Tabackrauch constant eine beträchtliche Menge von Kohlenoxydgas enthält. Da nun der Raucher niemals allen Rauch ausstösst, sondern einen Theil in die Lunge aufnimmt, so ist eine Kohlenoxydvergiftung nicht zu vermeiden. Je unge-

schickter der Raucher ist, um so rascher werden sich die Wirkungen des Kohlenoxydes sichtbar machen, daher die üblen Folgen der ersten Rauchstudien, deren Wirkung man gewöhnlich allein dem Nicotin zuschreibt. — Krause fand übrigens durch eine grössere Anzahl von Analysen, dass 100 Volum Tabackrauch im Durchschnitt 12,2 Vol. $C\Theta^2$ und 9,3 Vol. $C\Theta$ enthalten, und war hierbei die Qualität des angewandten Tabacks, und auch die Verbrennung desselben als Cigarre oder aus einer Pfeife von keinem bemerkenswerthen Einflusse. (*Dingler's Polyt. J. Bd. CCXIII. p. 495.*). *Kr.*

Vergiftung durch die Samen der Arachis hypogaea.

Dr. Harker hat mehrmals Vergiftungen beobachtet, welche bei Kindern durch den Genuss dieser Leguminosen-Samen, die in englischen Specereiläden verkauft werden, hervorgerufen waren. Die Symptome bestanden in Brechreiz, Betäubung, Erweiterung der Pupillen ähnlich wie bei Vergiftung mit dem Samen des Cytisus Laburnum. Er verordnete Brechmittel und Ricinusöl. Tödtlich verlief kein Fall.

Bekanntlich geniessen die Neger an der afrikanischen Westküste diese Samen ohne Nachtheil, jedoch erst nach vorhergegangener Kochung. (*Journ. de Pharm. et de Chim., Nov. 1873.*). *G. C. W.*

Schlangengift.

Es ist statistisch festgestellt, dass in Hindostan jährlich 20,000 Menschen an Schlangenbissen zu Grunde gehen und doch eine Thatsache, dass das in seinen Wirkungen so tödtliche Schlangengift ohne Gefahr verschluckt werden kann. Seine Wirkung scheint in einer völligen Lähmung der Nervencentren vermittelst des Blutes zu bestehen, wodurch es blitzschnell durch den Körper verbreitet wird. Auf der Schleimhaut bewirkt es heftige locale Entzündung und wird schnell absorbirt. Die Wirkung des Giftes hängt ab: von der Art der Schlange, von der Menge und Art des Giftes, von den Umständen, unter welchen der Biss erfolgt; dann von der Art, Grösse und Stärke des gebissenen lebenden Wesens.

Fayrer, Professor des medicinischen Collegs in Calcutta, hat neuerlich ein Werk über die Schlangen Indiens

publicirt und sagt in Bezug auf die Wirkung des Giftes auf das Blut, dass er keine Veränderung in dem äussern Ansehn der Blutkörperchen hat entdecken können. Viperbiss bewirkt bei niedern Thieren Aufhören der Gerinnbarkeit des Blutes, während Biss der Ottern die Gerinnbarkeit des Blutes nach dem Tode nicht alterirt. Wird das Gift der Cobra eingeimpft, so gerinnt das Blut sofort, es bleibt flüssig von dem Gifte der Daboia, bei dem Gifte der Klapperschlange tritt nach Burnett's Untersuchungen augenblicklich Gerinnen ein; die Lebenskraft des Blutes schien, wie beim Blitzschlage, plötzlich vernichtet.

Henry Armstrong in London hat kürzlich Gift der Cobra untersucht.*) Die Substanz stammte von ausgewachsenen Schlangen, war in kleinen Flaschen aus Indien gebracht und erschien wie eine braune, syrupartige Flüssigkeit, aus welcher beim Oeffnen der Flaschen Gas entwich. Beim Abdampfen des Giftes über Schwefelsäure in vacuo hinterblieb eine zerreibliche Masse, die 43,55 % C und 13,43 % N enthielt. Zusatz von Alkohol zu dem Gifte bewirkte einen weissen Niederschlag, der, wie vorher getrocknet, hellbraun erschien, sich leicht pulvern liess, beim Einäschern einen geringen mineralischen Rückstand gab und 45,3 % C; 14,7 % N; 2,5 % S enthielt. Die alkoholische Lösung hinterliess eine hellbraune zerreibliche Masse mit 43,04 % C; 12,45 % N; 7 % H. Es war unmöglich, eine Krystallisation zu erhalten. Salpetersäure, Alkohol und Hitze gaben Gerinnung, Kupfersalze und Aetzkali bewirkten die violette Färbung der Eiweisssubstanzen.

Das Gift widerstand lange der Zersetzung und behielt seine Wirksamkeit auch in dem erwähnten Niederschlage und der alkoholischen Lösung.

Fayrer betrachtet das Cobragift als ähnlich dem Kuhpockengift und meint, dass fortgesetzte Forschungen es vielleicht zu einem wirksamen Heilmittel machen könnten.

Das Gift der Klapperschlange ist das kräftigste, es wirkt auf alle belebten Wesen. Es ist der Schlange selbst gefährlich; eine im Käfig gereizte Schlange biss sich und starb an dem Bisse wie jedes andere Thier. Physiologisch beachtens-

*) Vgl. Haltford's morphologische Untersuchung desselben Giftes im Arch. d. Pharm. Bd. 184 (2. Reihe Bd. 134), S. 177 mitgetheilt von H. Ludwig. Dr. *Reich.*

werth ist, dass das Blut eine Flüssigkeit absondert, die ebenfalls giftig ist.

Die besten Gegengifte sind wahrscheinlich Stimulantia. In den Vereinigten Staaten lässt man gegen Schlangenbiss viel Branntwein trinken oder Tabak kauen und verschlucken. Wirksam soll auch sein die äusserliche Anwendung und subcutane Injection von Jodtinctur und zugleich innerlich stark verdünnte Lösungen von Chlor- oder Jodkalium. Aussaugen der Wunde hindert oft die weitere Verbreitung des Giftes. Die Neger der Südstaaten haben ein seltsames Mittel. Sie tödten ein Huhn, spalten es im Rücken und legen das warme Fleisch über die Wunde in der Meinung, dass dem Schlangengift Hühnerfleisch lieber sei als Menschenfleisch. Die Mexikaner und Indianer brauchen eine Pflanze, die sie Golondrinera nennen, nach Torrey Euphorbium prostrata. Alle Theile derselben enthalten eine Menge Milchsaft, der das Heilmittel bildet, zugleich emetisch und kathartisch wirkt und ohne Gefahr für den Patienten nie seine Hilfe versagt. (*Scientif. Americ. — American Journal of Pharmacy. 1873. Vol. XLV. 4 th. Ser. Vol. III. p. 468 seq.*). *R.*

Die Methoden der Phosphorausmittelung.

Die Entdeckung des Phosphors kann nach Dragendorff's „Manual of Toxicology" auf zwei Wegen bewirkt werden: wir suchen ihn entweder in Substanz darzustellen oder sein Leuchten hervorzubringen, oder wir suchen seine Oxydationsproducte, mit Ausnahme der Phosphorsäure, die sich an und für sich im thierischen Körper findet. Mitscherlich's Methode gründet sich auf Isolirung des Phosphors durch Destillation und Auftreten seines Leuchtens. Die verdächtigen Flüssigkeiten werden, wenn nöthig, mit Wasser verdünnt, die gleichmässige Flüssigkeit wird in eine entsprechende Flasche gebracht, Schwefelsäure zugesetzt und mit einem langen Kühlrohr von Glas im Finstern destillirt, wobei die leuchtenden Dämpfe auftreten. Fresenius und Neubauer haben eine halbe Stunde lang dies Leuchten beobachtet bei einer Lösung, die 1 Millig. Phosphor 200,000fach verdünnt enthielt. Husemann und Marmé brachten 1 C.C. Phosphoröl in den Magen eines Kaninchens und erhielten deutliches Leuchten des Mageninhalts bei dem nach 5 Stunden getödteten Thiere. Das Destillat kann Phosphorkügelchen enthalten. Diese Me-

thode ist jedoch nicht überall anzuwenden. Manche Fäulnissproducte, Kreosot, Schwefelwasserstoff, Alkohol, Aether, Terpentinöl verhindern das Leuchten. In diesem Falle muss das Destillat weiter untersucht werden. Scheerer empfiehlt, um die Oxydation des Phosphors zu verhindern, in einem Strome von Kohlensäure zu destilliren. Hierbei tritt aber kein Leuchten auf. Es kann vorkommen, dass der ganze oder ein Theil des Phosphors in phosphorige oder unterphosphorige Säure verwandelt ist, dann tritt wenig oder kein Leuchten auf. Die Dämpfe der phosphorigen und unterphosphorigen Säure reduciren Silbersalze, schwärzen demnach mit Silberlösung befeuchtetes Filtrirpapier. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man bei ihrem Ausbleiben dreist auf Abwesenheit von Phosphor schliessen kann. Das Eintreten der Reaction giebt aber leider keinen Beweis, denn auch andere Stoffe, wie Ameisensäure, Schwefelwasserstoff, geben dieselbe Reaction.

Hier empfiehlt Scheerer die gleichzeitige Anwendung von mit Bleiacetat getränktem Papier, das von Schwefelwasserstoff aber nicht von den Oxyden des Phosphors geschwärzt wird. Fresenius und Neubauer haben gezeigt, dass Ozon das Bleipapier braun färbt. Es ist deshalb besser, das Blei durch andere Substanzen zu ersetzen, wie Nitroprussidnatrium, arsenige Säure, Antimonchlorid. Die Färbung dieser Papiere wird Schwefelwasserstoff anzeigen, aber keinen Fingerzeig geben, ob Phosphor da ist oder nicht. Scheerer sucht den Phosphor in dem Silberpapier. Dieses wird mit siedendem Wasser gewaschen, das Silber mit Salzsäure abgeschieden, und in dem Filtrat die Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak nachgewiesen. Es ist noch besser, das Filter in Königswasser zu lösen. Es hält aber schwer, von Phosphaten völlig freies Filtrirpapier zu erhalten.

Dussard und Blondlot behandeln die zu prüfende Masse mit reinem Zink und Schwefelsäure. Das daraus entwickelte Gas enthielt Phosphorwasserstoff und brennt mit charakteristischer grüner Flamme. Bevor man das Gas anbrennt, reinigt man es von jeder Spur von Schwefelwasserstoff, indem man es durch Röhren passiren lässt, die mit Kalilauge befeuchteten Bimsstein enthalten.

Das Gas soll aus einem Platinmundstück ausströmend angezündet werden. Das Wasserstoffgas soll frei sein von Arsen- und Antimonwasserstoff; Alkohol, Aether und organische Stoffe stören die Reaction; die grüne Farbe ist deutlicher

zu erkennen bei Tage als im Finstern. Blondlot hat bemerkt, dass Phosphorwasserstoffgas in Silbernitratlösungen einen schwarzen Niederschlag giebt. Dieser Niederschlag, mit Zink und Salzsäure in einen passenden Apparat gebracht, giebt ein mit grüner Flamme brennendes Gas. In dieser Weise entfernt er die organischen Materien, die nach Dussard's Methode die Reaction stören. Seine Methode ist folgende:

Die verdächtige Substanz wird in einen gleichmässigen Brei verwandelt und mit Zink und Schwefelsäure in einen geräumigen Wasserstoffapparat gebracht. Das so entwickelte Gas streicht durch Silbernitratlösung, der Niederschlag wird abfiltrirt, in einen kleinen Apparat gebracht und wie oben angegeben behandelt. Es geht dabei kein Phosphor verloren. Fresenius und Neubauer haben jedoch bewiesen, dass nur zwei Drittel des Phosphors in den Niederschlag übergehn und wenden deshalb die combinirten Methoden Mitscherlich-Scheerer und Dussard-Blondlot an. Sie benutzen je nach der anscheinenden Menge des vorhandenen Phosphors die Methode von Mitscherlich oder Scheerer. Sobald das Auftreten des Leuchtens oder von Phosphorkügelchen aufhört, wird zu der condensirten Flüssigkeit Silbernitrat gesetzt, und die Destillation fortgesetzt. Der gut gewaschene Niederschlag wird in den Wasserstoffapparat gebracht; die Reinheit des Zinks und der Schwefelsäure soll vorher festgestellt sein. Fresenius und Neubauer haben faules Blut mit Wasser untersucht, enthaltend 1 Millig. Phosphor in 200,000. Die ersten 400 C. C. des Wasserstoffs zeigten die charakteristischen Reactionen; mit den nächsten 400 war die Färbung schwächer, mit den letzten kaum noch wahrzunehmen. Christoffe und Beilstein empfehlen die Untersuchung der Flamme mit dem Spectroscop. Der Rückstand der Destillation kann von der Oxydation des Phosphors phosphorige Säure enthalten und kann noch mit Zink und Schwefelsäure geprüft werden. Phosphorsäure wird unter diesen Umständen nie zersetzt; das Gegentheil ist der Fall mit den Hypophosphiten, die neuerdings in der Medicin angewandt werden und Irrthümer veranlassen können. *(Chem. News. — American Journal of Pharmacy. 1873. Vol. XLV. 4 th. Ser. Vol. III. pag. 415 s.).* *R.*

Untersuchungen über die kohlensauren Alkalien und die Remedia temperantia: die ameisensauren, essigsauren, valeriansauren, bernsteinsauren, äpfelsauren, weinsauren Alkalien, säuerliche Früchte u. Vegetabilien, verschiedene Säuren.

Nach Mialhe's Theorie fungiren die kohlensauren Alkalien im Organismus als mächtige Beförderungsmittel der Oxydation, vermehren somit die Kohlensäure- und Harnstoffabscheidung und regen die Circulation an. Die neuern Versuche von Rabuteau mit Kalibicarbonat, dem entsprechenden Natronsalz und Ammoniumsesquicarbonat haben gerade das Gegentheil bewiesen.

Kaliumbicarbonat brachte keine Vermehrung des im Allgemeinen schwach sauer und nur momentan alkalischen, klar gewordenen Harns, hingegen deutliche und selbst noch nach dem Aussetzen des Mittels andauernde Verminderung der Harnstoffabscheidung, im maximum nur 20 % und Verlangsamung der Pulsfrequenz hervor. Schärfer traten dieselben Erscheinungen, mit Ausnahme einer unbedeutenderen Steigerung der Diurese nach längerem Gebrauch von etwas grösseren Dosen des Salzes hervor, wobei sich ein chlorotischer Zustand mit Verminderung der Muskularkraft, Verminderung des Appetits und gestörtem Schlafe entwickelte, der noch durch 8 Tage nach dem Aussetzen des Mittels andauert.

Natriumbicarbonat hat dieselbe Wirkung. Verminderung des Harnstoffes um 8,7 %, Herabsetzung der Pulsfrequenz von 70 auf 66 und 60, Verminderung der Temperatur um 0,4°; Schwäche in den Beinen, blasses Aussehen und merkliche Abmagerung. Die Alkalien bewirken somit stärker Kachexie, als die Arsenikalien und Alkoholien, indem letztere zwar auch Verminderung des Harnstoffes, aber Vermehrung des Körpergewichts zur Folge haben.

Ammoniumsesquicarbonat bewirkt die Vermehrung der Diurese, ohne den durch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia getrübten Harn alkalisch zu machen, geringe Verminderung der Harnstoffausscheidung und der Temperatur (um 0,2°), keine Pulsverlangsamung, keine Diaphorese. Im Harn kömmt es als Phosphat zum Vorschein, wesshalb die Phosphate im Harne zunehmen. In die Venen injicirt ruft es ähnliche Erscheinungen hervor, wie Jodammonium und Ammoniakphosphat: unregelmässige Herzaction, schwankenden Gang, Muskularschwäche, Steigerung der Reflexaction, die

aber nicht sehr lange anhält; die letzteren Erscheinungen sind auf das unter dem Einflusse des alkalischen Blutes erfolgte Freiwerden von H^3N zurückzuführen, welches in Berührung mit dem Nervencentrum die Reflexaction steigert; wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks, das auch durch die Lungen eliminirt wird, gehen die Erscheinungen rasch vorüber. 4 g. tödten rasch durch Herzlähmung; Kalibicarbonat tödtet schon zu 1 g. sofort durch Herzstillstand. In Hinsicht seiner Wirkungsintensität steht das Ammoniumsesquicarbonat zwischen dem stark toxischen Kaliumbicarbonat und dem fast unwirksamen Natriumbicarbonat; alle drei aber setzen die Ernährung herab und zwar durch Verminderung der rothen Blutkörperchen.

Ameisensaures Natron wird in Dosen von 2 bis 3,5 g. ohne jede unangenehme Wirkung genommen und erscheint im Harne als Natroncarbonat. Ebenso wie essigsaures Natron (zu 5 g.) injicirt, wird auch bernsteinsaures (zu 2 — 2,5 g.) valeriansaures Natron (zu 4 g.) und valeriansaures Ammoniak (zu 2 und 5 g.) im Organismus in das entsprechende Carbonat umgewandelt.

Die Säuren betreffend, sind nicht alle Temperantia, indem einige vermindernd auf die Wärme und verlangsamend auf die Pulsfrequenz wirken können; so hauptsächlich jene organischen Säuren, die im Organismus vollständig verbrannt werden, z. B. Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure etc. Essigsäure z. B. verbindet sich im Blut zu Natronacetat und vermindert dadurch die Alkalinität des Blutes; durch die Umwandlung desselben in Natronbicarbonat wird aber die Alkalinität des Blutss wieder hergestellt, so dass die Wirkung gleich Null ist ausser der durch ihre Verbrennung bedingten Wärme. Die säuerlichen Früchte hingegen sind Temperantia, da sich ihre Kalisalze in Kaliumbicarbonat umwandeln, welches die Ernährung und Wärmebildung herabsetzt und die Alkalinität des Blutes vermehrt.

Von den Mineralsäuren wirkt Salzsäure nicht als Temperans, weil sie im Blute Kochsalz bildet, welches die Eigenwärme vermehrt und Harnstoff- und Kohlensäureausscheidung steigert. Salpetersäure ist ein solches, sie bewirkt Verminderung der Harnstoffausscheidung, Herabsetzung der Pulsfrequenz und der Temperatur. (*Gazette hebdomad. 1871. Nr. 43, 46 und 48. Med. chirg. Rundschau XIV.* (*Neue Folge IV.*) *Jahrg. III. Bd. pag. 447.*).

C. Sch.

Specifisches Gewicht einiger Fette.

Stillwell bestimmte diese Dichtigkeiten bei + 15° C. und gelangte zu folgenden Resultaten:

Walrath	0,8815	Raffinirtes Baumwollsamenöl (gelbes)	0,9230
Elaïn	0,9011	Laborador-Leberthran	0,9237
Palmöl	0,9046	Mohnöl	0,9245
Unschlitt	0,9137	Roher Robbenthran	0,9246
Ochsenklauenöl	0,9142	Kokosnussöl	0,9250
Weisses Repsöl	0,9144	Roher Walfischthran	0,9254
Gelbgrünes Olivenöl	0,9144	Weisser „	0,9258
Haselnussöl	0,9154	Reiner Leberthran	0,9270
Blasses Olivenöl	0,9163	Ausgepr. Robbenthran	0,9286
Dunkelgelbes Repsöl	0,9168	Weisses Baumwollsamenöl	0,9288
Dunkles Olivenöl	0,9199	Rohes Leinöl	0,9299
Schweinschmalz	0,9175	Gekochtes Leinöl	0,9411
Leberthran	0,9205	Kalt gepr. Ricinusöl	0,9667
Rohes Baumwollsamenöl	0,9224		

Von dem blassen Olivenöl (Jungfernöl) ist der Ausdehnungscoëfficient = 0,00063 für je 1° des hunderttheiligen Thermometers. (*Chem. News XXV, 148. Wittst. Viertelj. Schr. Bd. XXII. pag. 600.*). *C. Sch.*

Zur Albuminometrie und zur Kenntniss der Tanninverbindungen der Albuminate.

Zu den vielen Methoden der quantitativen Eiweissbestimmungen ist in letzterer Zeit eine neue gekommen, die zuerst von Aluién vorgeschlagen wurde und auf Fällung der Albuminate beruht. Nach Liborius Kritik lässt sie sich von den jetzt bekannten Methoden anwenden um genaue Resultate zu erzielen, trotzdem die meisten umständlich und zeitraubend sind. Dr. L. Girgenshon in Riga hat nun die Arbeiten von Liborius näher geprüft und gefunden, dass die Titrirmethode mit Tanninlösung der ungenauen Resultate wegen auf eiweisshaltigen Harn nicht anwendbar ist. Weiter hat derselbe gefunden, dass aus eiweisshaltigen Flüssigkeiten alle Eiweisskörper gefällt werden und dass aus den gerbsauren Albuminaten durch Auskochen mit Alkohol das Tannin entfernt werden kann, wobei nur Eiweiss und, wo es sich um Harn handelt, vielleicht mitunter etwas Harnsäure hinterbleiben, die sich leicht vorher entfernen oder in Rechnung bringen lässt. Hierdurch wäre eine Metho-

de gegeben, welche ebenso genaue Resultate liefert, wie die Fällung durch Alkohol und praktisch ebenso leicht ausführbar ist. Die Auskochung mit Alkohol wird reichlich durch den Wegfall der Aschenbestimmung aufgewogen. Das Verfahren ist folgendes: Von der Flüssigkeit, deren Eiweiss bestimmt werden soll, wird eine bestimmte Quantität mit der Hälfte ihres Volumens einer circa 20 procentigen Chlornatriumlösung versetzt, dann wird so lange Gerbsäurelösung zugefügt, bis eine vollkommene Fällung entstanden ist. Der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter gebracht, durch Auswaschen mit destillirtem Wasser vollkommen von Kochsalz befreit, dann so lange mit kochendem Alkohol behandelt, bis sich im Filtrat kein Tannin mehr nachweisen lässt. Der Rückstand auf dem Filter wird dann getrocknet und gewogen und giebt direkt die in der bekannten Menge Flüssigkeit enthaltene Eiweissmenge. Für eiweisshaltige Harne würde es sich, wenn ein ganz genaues Resultat erforderlich ist, empfehlen vorher die Harnsäure mit etwas Essigsäure und Stehenlassen in der Kälte zu entfernen.

Die Versuchsresultate lassen sich wie folgt zusammenstellen: 1) Die Titrirmethode mit Gerbsäurelösung ist der ungenauen Resultaten wegen auf eiweisshaltige Harne zunächst nicht anwendbar. 2) Aus eiweisshaltigen Harnen werden durch Tanninlösung sämmtliche Eiweisskörper gefällt, wenn das Fällungsmittel in geringem Ueberschuss vorhanden ist. 3) Aus diesem Niederschlage kann durch kochenden Alkohol sämmtliches Tannin entfernt werden und es hinterbleibt reines Eiweiss. 4) Die im Harn von Nephritikern enthaltenen Eiweisskörper sind verschieden von denen, welche bei der sogenannten accidentellen Albuminurie ausgeschieden werden und unterscheiden sich durch ihre Tanninverbindungen, die bei den ersteren circa 37 %, bei letzteren hingegen nur 28 % Tannin enthalten. 5) Die im Blutserum, Eierweiss und wahrscheinlich auch in pathologischen Exudaten vorkommenden Eiweisskörper zeigen gegen Tannin ein gleiches Verhalten, wie die Eiweisskörper des Harns von Nephritikern. 6) Die Fällung eiweisshaltiger Flüssigkeiten mit Tannin nach der oben angegebenen Methode giebt für die quantitativen Eiweissbestimmungen ebenso genaue Resultate, wie die Methode der Alkoholfällung. (*Deutsches Archiv f. klin. Medicin 1873. Bd. XI. Heft 6. Neues Repert. f. Pharm. v. Buchner. Bd. XXII. pag. 557.*). *C. Sch.*

Ersatz der Muttermilch für Kinder von Benno Martiny.

Die gewöhnliche Praxis bei künstlichem Aufträuken der Kinder ist bekanntlich die, Kuhmilch mit der gleichen Menge lauwarmen Zuckerwassers zu vermischen. Frauenmilch unterscheidet sich aber von der Kuhmilch weniger durch ihren höheren Wasser- und Zuckergehalt, als dass sie oft nur Spuren von Caseïn, statt dessen aber Eiweiss enthält, ein Verhältniss, das bei der Kuhmilch grade umgekehrt stattfindet. Der Trockengehalt der Frauenmilch auf 11, den der Kuhmilch auf 12½ Proc. angenommen, wird durch obige Verdünnung der Trockengehalt der Säuglingsnahrung auf 6½ Proc., demnach weit unter das Maass herabgedrückt, welches die Frauenmilch bietet, durch den Zuckerzusatz dies Maass aber wiederum bedeutend überschritten.

Verf. hat um die Verbindung von Eiweiss und Fett, wie solche in der Frauenmilch enthalten, zu ersetzen, das Eigelb in Betracht gezogen und, wie aus dem Folgenden ersichtlich, gefunden, dass diese beiden Körper im Eigelb und in der Frauenmilch fast in gleichem Verhältniss enthalten und nur durch Zusatz von Wasser und Zucker zum Eigelb zu vervollständigen sind.

Nach den Analysen von Gobley und Prout, enthält Eigelb im Mittel:

	Wasser.	Fett.	Proteïn.	Milchzucker.	
Proc.	52,65	29,6	16,6	—	
Ein Eigelb wiegt ungef. 15 g., welche mithin enthalten:					
g.	7,9	4,5	2,5	—	setzt man
dazu „	57,1	—	—	5,	so erhält man
g.	65,	4,5	2,5	5	
		= 77 g. entsprechend.			
Proc.	84,4	5,8	3,2	6,5	

Frauencolostrum enthält aber nach Meymott Tidy im Mittel:

Proc.	84,1	5,7	3,2	6,5.

Hiernach würde, abgesehen davon, dass die Grösse der Eidotter keine grösseren Unterschiede bedingen würde, als sie in der Frauenmilch selbst beobachtet werden, ein Gemisch von Eigelb, Wasser und Zucker, ein naturgemässerer Ersatz der Muttermilch sein, als es die verdünnte und mit Zucker versüsste Kuhmilch ist.

Mit dem Verrücken der Lactation ändert sich die Zusammensetzung der Frauenmilch, dieselbe enthält später etwa:

	Wasser.	Fett.	Proteïn.	Milchzucker.
Proc.	87 bis 90	2 bis 4	1½ bis 3	4 bis 6

Dieser Zusammensetzung würde ungefähr entsprechen ein Zusatz zu je einem Eigelb von 100 g. Wasser und 6 g. Milchzucker, welcher bei 15 g. Gewicht des Eigelbs ein procentisches Gemisch ergeben würde von 89,3 Wasser, 3,7 Fett, 2,1 Proteïn und 5,0 Milchzucker. Das Wasser muss eine Temperatur von + 30 — 32° R. haben.

Verf. hat seinen eignen, jetzt (Ende 1873) $2^3/_4$ Jahr alten Sohn, allerdings neben Muttermilch, auf solche Weise ernährt und ist das Kind hierbei vortrefflich gediehen. Derselbe verzehrte täglich 2 bis 3 Eigelb, deren Zahl sich bis auf 5 steigerte, wenn er manchmal ausschliesslich auf diese Nahrung angewiesen war. Im Alter von 4 Monaten wurde der Eiemulsion ein Theelöffel voll frischer Kuhmilch hinzugesetzt und bis zu dem Alter von 10 Monaten dieser Zusatz derart gesteigert, dass jetzt die Kuhmilch den dritten Theil des ganzen Gemisches, also die Hälfte der Eiemulsion ausmachte. Unter Annahme einer Zusammensetzung der Kuhmilch von Proc. 87,5 Wasser, 3,5 Fett, 4,0 Proteïn und 4,4 Milchzucker stellte sich jetzt die Mischung wie folgt:

	Wasser.	Fett.	Proteïn.	Milchzucker.
121 g. Eiemulsion	107,05	4,48	2,54	6,05
60 „ Kuhmilch	52,50	2,10	2,40	2,64
zusammen 181 g. =	159,55	6,58	4,94	8,69
procentisch =	88,15	3,64	2,73	4,80.

Jetzt wurde auch das Weisse des Eies mit hinzugesetzt. Ein Eiweiss wiegt etwa 25 g. und enthält $12^1/_2$ Proc. reines Eiweiss und $87^1/_2$ Proc. Wasser. Das ganze Gemisch bestand also jetzt aus:

	Wasser.	Fett.	Proteïn.	Milchzucker.
vorstehende 181 g. =	159,55	6,58	4,94	8,69
+ Eiweiss 25 „ =	21,88	—	3,12	—
zusammen 206 g. =	181,43	6,58	8,06	8,69
procentisch =	88,07	3,19	3,91	4,22.

Hierauf wurde mit dem Milchzusatz in der früheren Steigerung fortgefahren, bis mit dem Alter von $1^1/_4$ Jahr die Eier im Getränke entzogen und statt deren täglich 1 bis 3 Eier weich gekocht, gegeben wurden.

Da das Hühnerei zwar hinreichend Phosphate aber Mangel an Kalisalzen hat, so wurde auf jedes Ei eine halbe Erbse gross Chlorkalium zugesetzt.

Verf. resumirt dahin:

1) Dass das Ei der Frauenmilch am ähnlichsten ist.

2) Dass bei entsprechendem Vorrathe guter Eier die Nahrung in jedem Augenblicke frisch bereitet werden kann. (*Milchzeitung 1873. Nr. 58.*). *Hbg.*

C. Bücherschau.

Commentar zur Pharmacopoea Germanica nebst Uebersetzung des Textes. Bearbeitet von Dr. Friedrich Mohr, Professor der Pharmacie in Bonn. Für Apotheker, Aerzte und Medicinal-Beamte. In einem Bande. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn 1874.

Nach Einführung der Pharmacopoea Germanica trat in pharmaceutischen Kreisen das Bedürfniss nach einer Commentation derselben auf und ist daher diese neue Arbeit des unermüdlichen Professor Mohr, dessen Commentar zur Pharmacopoea borussica allerseits den grössten Anklang gefunden, nur freudig zu begrüssen. Vorzüglich, da, wie bekannt, hier nicht eine nur hinter dem Schreibtische aus anderen wissenschaftlichen Werken zusammengestellte Arbeit vorliegt, sondern ein auf practische Versuche gegründetes Werk dargeboten wird. Die Bearbeitung ist ganz nach denselben Grundsätzen gehalten wie sie bei den Commentaren zur preussischen Pharmacopoe in Anwendung kamen und ist nur zu bedauern, dass neben dem Guten der früheren Arbeiten auch die Mängel derselben geblieben sind.

So vermisst man z. B. bei den Extracten, die für den Apotheker doch so wichtige Angabe der ungefähren Ausbeute, die doch jedenfalls in einen Commentar hineingehört. Ferner ist die gänzliche Verleugnung der neueren Chemie zu bedauern. So stellt der Verfasser seinem Werke eine Tabelle mit der Ueberschrift „Erklärung der chemischen stöchiometrischen Zeichen, welche im Texte der Pharmacopöe angewendet sind, und der Atomgewichte“ voran und ignorirt hierbei die eigentliche Tabelle der Pharmacopöe gänzlich, die alten Atomgewichte festhaltend. Durch ein solches Verfahren kann der Apotheker, der, abgesehen von den älteren Herren, jetzt auf den Universitäten nur neuere Theorie kennen lernt, nur verwirrt werden. Der Herr Verfasser wird sich gewiss nicht der Ansicht verschliessen können, dass die neuen Atomgewichte, da sie nicht einzig und allein auf den relativen Gewichtsverhältnissen basirt sind, jedenfalls den Vorzug verdienen. Durch dieses starre Festhalten kommt der Verfasser denn auch in die Lage die neuere theoretische Chemie angreifen zu müssen, er sagt z. B. bei dem Artikel über Acidum benzoicum: „Es giebt kein Radical der Benzoësäure, kein Benzoyl. Die Metamorphosen der Benzoësäure durch Ersetzung von Sauerstoff durch Chlor, Jod, Brom lassen sich leicht aus den einfachen Verwandtschaften erklären und begründen nicht die Annahme eines Radicals.“

Wie ist aber dann die Hippursäure aufzufassen? Hier giebt jedenfalls die einfache Verwandtschaft keine Erklärung, die Radicaltheorie sehr leicht, die nicht allein die künstliche Bildung, sondern auch die Zersetzung der Hippursäure erklärt. Solche Beispiele sind natürlich in Menge zu geben und so sehr ich es anerkenne, dass das Bestreben sich wohl rechtfertigen lässt, den älteren Apothekern die geläufigeren Auffassungen zu bieten, so darf meines Erachtens nach kein jetzt erscheinendes Werk die neuen Ansichten umgehen.

Im Uebrigen ist nur das schon oben Gesagte zu wiederholen, das Werk ist ein durchaus practisches und wird stets ein sehr zu empfehlendes Handbuch sein.

Jena, im Januar 1875. *Jul. Hertz.*

Bereitung und Prüfung der in der Pharmacopoea Germanica nicht enthaltenen, in den deutschen Apotheken gebräuchlichen Arzneimittel. Zum Gebrauche für Apotheker bearbeitet von O. Schlickum, Apotheker. Ein Supplement zu allen Ausgaben und Commentaren der deutschen Phamacopöe. Leipzig. Ernst Günther's Verlag 1875. IV u. 180 S.

Dem Titel entsprechend, ist das vorliegende Werk als Anhang zu der deutschen Pharmacopöe und deren Commentaren zu betrachten, in der Art, wie die Schriften von Schacht und Stromeyer zu der preussischen resp. hannoverschen Pharmacopöe. Analog dem Taschencommentar des Verfassers wird bei allen Arzneistoffen auf Bereitung, Erkennung und Prüfung in gedrängter Form eingegangen. Am Schlusse finden wir ein Verzeichniss der Maximal-Dosen.

Mit dem Inhalte wird man sich gewiss fast durchgehends einverstanden erklären; die Ausbeute an Extract und ätherischem Oel ist oft, aber nicht immer angegeben. Verf. empfiehlt zur Darstellung von Aceton Destillation von essigsaurem Blei mit Kalk; ich ziehe Destillation des entwässerten Bleizuckers für sich oder, kommt es auf die billigste Methode an, die von essigsaurem Kalk vor. Die Ausbeute an Cantharidin erscheint mir mit 0,6 % reichlich hoch angegeben. Zur Darstellung von Ol. Amygdalar. aether. wird Destillation von bitteren Mandeln, Pfirsichkernen, Kirschlorbeerblättern sowie Blättern und Rinde von Prunus Padus empfohlen; ich bin der Ansicht, dass nur erstere Verwendung finden dürfen.

Das Werk wird, da auch die neuesten Arzneimittel berücksichtigt und alle Gegenstände sehr sorgfältig bearbeitet sind, sicher allen Collegen willkommen sein.

Bissendorf, December 1874. *R. Kemper.*

Die Ertheilung von Erfindungspatenten. Nach der Gesetzgebung des deutschen Reiches und der deutschen Einzelnstaaten. Für den practischen Gebrauch zusammengestellt von einem höheren Regierungsbeamten. Berlin 1874. Fr. Kortkampf.

Dieses Schriftchen bildet einen Theil (Titel V. Heft 1.) der „Reichsgesetze," Text mit Anmerkungen, der Kortkampf'schen Ausgabe und umfasst ausser einem kurzen Vorwort: 1. die Reichsgesetzlichen, 2. die Landesgesetzlichen Vorschriften bei Ertheilung von Erfindungspatenten, und bespricht 3. in einem Anhang die Patentgesetzfrage im deutschen Reichstage, sowie im Preuss. Abgeordnetenhause in Bezug auf Zurücknahme ertheilter Patente, ferner die Beschlüsse des internationalen Congresses zu Wien behufs Erörterungen der Frage des Patentschutzes, unterm 4.—8. August 1873, sodann den Entwurf eines Patentgesetzes für das deutsche Reich nebst Motiven. Letzterer Abschnitt ist bearbeitet von einer Commission deutscher Ingenieure auf Veranlassung des Vereins derselben.

Wie das Vorwort besagt, ist die vorliegende Zusammenstellung nach Anleitung der diesfalsigen Uebersicht in „Jacobi's Gewerbegesetzgebung im Deutschen Reich ausgearbeitet und hat im Wesentlichen nur den Zweck leichter Orientirung im bestehenden Rechte. Auch der Anhang wird den sich dafür Interessirenden willkommen sein." *Schnauss.*

Bibliotheka medico-chirurgica, pharmaceutico-chemica et veterinaria oder geordnete Uebersicht aller in Deutschland und im Auslande neu erschienenen medicinisch-chirurgisch, und geburtshülflichen, pharmac.-chemischen und veterinärwissenschaftlichen Bücher, herausgegeben von Carl Joh. Fr. W. Ruprecht. Siebenundzwanzigster Jahrgang. 1. Heft. Januar-Juni 1873 und 2. Heft Juli bis December 1873. Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen.

Bibliotheka historico-naturalis, physico-chemica et mathematica oder systematisch geordnete Uebersicht der in Deutschland und dem Auslande auf dem Gebiete der gesammten Naturwissenschaften und der Mathematik neu erschienenen Bücher herausgegeben von Dr. A. Metzger, Professor an der Forstacademie zu Münden. Dreiundzwanzigster Jahrgang. 1. Heft. Januar bis Juni 1873 und 2. Heft Juli bis December 1873. Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen.

Die Angabe der Titel obiger 2 Broschüren wird wohl genügen, um ihren Nutzen für Bücher-Bedürftige und Freunde zu charakterisiren. *Schnauss.*

Die chemisch-technischen Mittheilungen des Jahres 1873—74 ihrem wesentlichen Inhalte nach alphabetisch zusammengestellt von Dr. L. Elsner. Berlin, Verlag von Julius Springer. 1875.

Auch dieses Jahr erschien obiges uns durch vielfache Besprechung in diesem Archiv vertraut gewordenes Werk, leider müssen wir diesmal der Ankündigung desselben die Mittheilung von dem inzwischen erfolgten Ableben des verdienstvollen Herausgebers: Dr. L. Elsner, beifügen.

Die Verlagshandlung hat durch eine Ermässigung des Preises der seit 1846 erschienenen „Mittheilungen" Gelegenheit geboten, sich dieses umfassende Werk noch nachträglich ohne zu grosses pecuniäres Opfer anschaffen zu können. Nur das erste Heft 1846—48 ist gänzlich vergriffen. *Schnauss.*

Ein Beitrag zur Analyse des Arsen vorzugsweise in gerichtlichen Fällen von R. Bonsels, Apotheker. Kiel R. von Wechmars Verlagsbuchhandlung 1874.

Der Verfasser dieser kleinen Schrift will gern das, allerdings zeitraubende, Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Fällung von Arsen ver-

meiden und schlägt deshalb die Bildung desselben in der zu untersuchenden Flüssigkeit vor.

Zu diesem Zwecke soll Sulfocyansäure resp. ein Salz derselben in die das Arsen enthaltende Lösung gebracht und dann durch hinzugefügte Salzsäure zersetzt werden.

Wie bekannt findet hierbei Schwefelwasserstoffbildung statt und soll dieser in statu nascendi so energisch einwirken, dass selbst Arsensäure in kurzer Zeit vollständig gefällt wird.

Der Verfasser will diese Art der Schwefelwasserstoffanwendung auch auf die übrigen Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden, ausdehnen und giebt deshalb an, wie sich die einzelnen Körper dieser Gruppe bei der von ihm vorgeschlagenen Methode verhalten.

Obgleich am Ende des Werkes mehrere Control-Analysen angeführt werden, die sehr gute Resultate zeigen, so glaube ich doch kaum, dass dieses Verfahren Anklang finden wird, da die Darstellung von Schwefelwasserstoff eine so leichte und billige ist.

Jena. *Jul. Hertz.*

Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser von Robert Bunsen. Mit einer lithographirten Tafel und sechs Tabellen. Heidelberg. Carl Winter's Universitätsbuchhandlung. 1874.

Bekanntlich sind Aschen- und Mineralwasser-Analysen nicht sehr einfach und können auch dem geübteren Analytiker zu schaffen machen. Um so angenehmer ist es daher, dass uns ein bewährter Meister in der Analyse eine gute Anleitung für diese Arbeiten giebt. Natürlich sind Aschenanalyse und Mineralwasseranalyse jede ganz selbstständig für sich abgehandelt. Bei der Analyse der Aschen giebt der Verfasser eigentlich nur den innezuhaltenden Gang an; denn die einzelnen Bestimmungen sind nur sehr kurz angeführt. Der weniger geübte Arbeiter wird daher bei diesem Theile ein anderes Lehrbuch mit zu Hülfe nehmen müssen. Dagegen ist die Berechnung der Analyse durch ein Beispiel ausgezeichnet erklärt.

Bei der Mineralwasser-Analyse sind ausser dem systematischen Gange auch die einzelnen Bestimmungen sehr ausführlich behandelt, so dass der Arbeitende sich einzig und allein nach den vorliegenden Angaben zu richten braucht.

Die schwierige Berechnung solcher Analysen macht der Verfasser wiederum durch ein Beispiel nebst den nöthigen Erklärungen verständlich. Hieran schliesst er dann Tabellen, in welchen er zeigt, wie man die gefundenen Körper und Verbindungen geordnet aufzustellen hat.

Zum Schlusse ist noch eine lithographische Tafel angehängt, auf welcher mehrere Apparate, wie sie der Verfasser bei der Ausführung seiner Arbeiten verwendet und empfiehlt, angehängt.

Jena. *Jul. Hertz.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

3. Band, 5. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Von Prof. Dr. A. Hilger.

1. Zum Nachweis der Gallensäuren und Gallenfarbstoffe im Urin.

Die Untersuchung eines Urines, durch eine Phosphorintoxication verändert, zeigte reichliche Mengen von Gallensäuren und Gallenfarbstoffen, deren Nachweis mir Gelegenheit giebt, Einiges über die Methoden dieser Untersuchung mitzutheilen. —

Sind es zunächst die Gallensäuren, deren Nachweisungsmethoden ich hier zu prüfen Gelegenheit hatte, so sind bekanntlich die Mengen der im Harne auftretenden Gallensäuren nach den jetzigen Erfahrungen stets geringe gewesen. Im vorliegenden Falle dagegen zeigten sich verhältnissmässig reichliche Mengen, ein Factum, das zunächst der Beachtung werth ist. In 500 CC. Harn gelang es nemlich mit Leichtigkeit, die Gallensäuren als Natronsalze zu isoliren und dieselben aus der alkoholischen Lösung mittelst Aether krystallinisch auszuscheiden. Die Methode, welche zur Anwendung kam, die zugleich auch in früheren Fällen vortreffliche Dienste leistete, war die von Hoppe-Seyler zuerst angegebene mit einigen kleineren Abänderungen. Der Harn wurde nemlich direkt, ohne zuvoriges Eindampfen und Behandlung mit

Alkohol etc., mit basisch essigsaurem Blei und Ammon vollständig ausgefällt, der Niederschlag vorsichtig bei mässiger Wärme getrocknet und wiederholt (3 — 4 mal) mit absolutem Alkohol ausgekocht. Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden mit kohlensaurem Natron versetzt zur Zersetzung der gallensauren Bleiverbindung, zur Trockne verdampft und wieder mit erwärmten Alkohol aufgenommen.

Diese alkoholische Lösung enthält nun die Natronverbindungen der Gallensäuren bekanntlich, welche sich in solchen Fällen direkt mit Anwendung der Pettenkoffer'schen Probe nachweisen lassen nach bekannten Vorsichtsmassregeln. Der Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung bleibt aber immer zuverlässiger, besonders wenn man beide Flüssigkeiten längere Zeit, oft mehrere Tage in geschlossenen Gefässen mit einander in Berührung lässt. Es treten hier die meist mikroskopisch krystallinischen Ausscheidungen der Natronverbindungen ein, die zu weiteren Proben vortrefflich geeignet sind. —

Ich betone nach meinen Erfahrungen vor Allem das direkte Fällen des Harnes mit basischem Bleisalze gegenüber dem vielfach vorgeschlagenen Eindampfen des Harnes zur Trockne, Extraction mit Alkohol etc., wobei ja dennoch die Bleifällung nothwendig ist und ebenso die Anwendung von absolutem Alkohol zur Extraction des trocknen Bleiniederschlages. Die Methode von Dragendorff wurde ebenfalls in Anwendung gezogen, zeigte aber bei unbedingter Zuverlässigkeit den schon von v. Gorup erwähnten Missstand, dass der Amylalkohol sich so schwer absetzt.

Bezüglich der Gallenpigmente dürfte vor Allem erwähnenswerth sein, dass der erwähnte Harn Bilirubin und Biliverdin enthält, was wohl aus nachfolgendem Verhalten geschlossen werden darf. Der Harn zeigte nemlich vor Allem die Gmelin'sche Probe direkt, gab bei successivem Erschöpfen in angesäuertem Zustande an Chloroform Bilirubin ab und gab beim Ausfällen mit Kalkhydrat, oder Barythydrat oder Baryumchlorid einen Niederschlag, der mit Säuren und Alkohol erwärmt eine tief grüne Lösung gab. Das Verhalten

der Barytfällung zeigte das mir erwähnenswerth scheinende Resultat, dass nemlich aus dem getrockneten, mit Barytwasser entstandenen Niederschlage mittelst Chloroform Bilirubin extrahirt werden konnte, eine Thatsache, die meines Wissens nirgends beobachtet war. Ueberhaupt möchte ich der Anwendung von Barytwasser oder der bekannten zur quantitativen Bestimmung von Harnstoff dienenden Barytmischung mehr Aufmerksamkeit zum Nachweise der Gallenpigmente im Harne zuwenden. Die Gmelin'sche Reaction in der Hand des Ungeübten kann bei direkter Anwendung im Harne zu grossen Täuschungen führen, die Ausfällung mittelst Barythydrat niemals, wenn folgender Weg eingeschlagen wird:

Der Harn (50—100 CC.) wird gelinde erwärmt und mit $Ba(HO)^2$ bis zur alkalischen Reaction versetzt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Besprengt man eine kleine Probe des Niederschlages mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, so entstehen in den meisten Fällen sofort die bekannten Farbennüancen. Noch sicherer erkennt man die Gegenwart der Gallenpigmente, wenn der Niederschlag mit kohlensaurer Natronlösung erhitzt wird, wobei die Gallenpigmente mit grüner oder braungrüner Farbe in Lösung gehen. Diese Lösung kann direkt oder nach vorherigem Verdampfen zur Trockne, zur Anstellung der Gmelin'schen Reaction benutzt werden; auch ist hier an die Fähigkeit der Gallenpigmente in alkalischer Lösung zu erinnern, durch schwaches Ansäuern mit verdünnter HCl oder H^2SO^4 in grünen Flocken gefällt zu werden, welche weiter geprüft werden können.

Nicht umhin kann ich ferner, auf die Unrichtigkeit der Angaben in manchen Lehrbüchern aufmerksam zu machen, die behaupten, Biliverdin und Biliprasin geben die Gmelin'sche Reaction nicht. Sämmtliche bis jetzt beobachtete Gallenpigmente zeigen auf Zusatz von salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure die charakteristischen Farbennüancen, — grün, violett, blau.

2. Zum Nachweis des Albumin's im Harne.

Der qualitative Nachweis von Albumin im Harne wird gewöhnlich, besonders in der pharmaceutischen Praxis und auch von dem Arzte mittelst der bekannten Salpetersäureprobe ausgeführt durch Vermischen eines beliebigen Volumens Harn mit überschüssiger Salpetersäure; seltner wird die Coagulationsprobe mit Zusätzen von Spuren von Essigsäure oder nachträglichem Zusatze von Salpetersäure angewendet. Wenn diese bekannten chemischen Reactionen von mir nun hier einer Besprechung unterzogen werden, so geschieht es, um Erfahrungen auf diesem Gebiete mitzutheilen, zu denen Herr Dr. Karrer, I. Assistenzarzt an der Irrenanstalt, die Anregung gab. Das von einer Seite behauptete Auftreten von Albumin bei Epileptikern nach den Anfällen, während von anderer Seite das Gegentheil behauptet wird, gab den Anstoss, die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Nachweisungsmethoden des Albumin durch zahlreiche Versuche zu prüfen, bei denen Herr Dr. Karrer mich unterstützte. Vor Allem muss ich vorausschicken, dass nach meinen Erfahrungen bis jetzt die Bödecker'sche Albuminreaction „Essigsäure im Ueberschusse und verdünnte Lösung von Ferrocyankalium" im Harne sowohl als in anderen Fällen bei mir in höherem Ansehen stand als die übrigen Proben.

Die Versuche wurden mit Hühnereiweisslösung verschiedenster Concentration, so wie mit mannichfaltigen Harnproben unter Zusätzen von Eiweiss angestellt und dabei nachstehende Eiweissnachweisungen in Betracht gezogen:

1) Die Coagulationsprobe unter Zusatz von minimalen Mengen von Essigsäure zur Beseitigung der Alkalescenz.

2) Die Fällbarkeit des Serum oder Eieralbumins in essigsaurer Lösung mittelst Ferrocyankalium.

3) Die Coagulationsprobe in etwas veränderter Weise, wie dieselbe auch empfohlen wird, nemlich zuerst Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen und nachheriger Zusatz von Salpetersäure.

4) Die Probe mittelst direkten Zusatzes von Salpetersäure im Ueberschuss.

Zu vielen Proben wurde je 15 CC. Flüssigkeit (Harn oder Eiweisslösung) angewandt.

I. Versuchsreihe mit einer Lösung von Hühnereiweiss in Wasser.

15 CC. Lösung wurden bis zum Kochen erhitzt und hierauf 10 — 12 Tropfen Salpetersäure zugesetzt.

Eine Lösung von 0,6 % Albumin = reichliche Ausscheidung.

Eine Lösung von 0,06 % Albumin = reichliche Albuminausscheidung.

Eine Lösung von 0,006 % Albumin = Trübung, nach längerem Stehen feinflockiger Niederschlag.

Eine Lösung von 0,0006 % Albumin = Trübung, beim Stehen kaum bemerkbare Ausscheidung von Flocken.

Eine Lösung von 0,00006 % Albumin = keine Reaction.

II. Versuchsreihe mit Eiweisslösung wie bei I.

15 CC. Flüssigkeit wurden mit Essigsäure im Ueberschusse versetzt u. mit 2—3 Tropfen Ferrocyankaliumlösung vermischt.

Eine Lösung von 0,006 % Albumin = reichlich flockige Fällung.

Eine Lösung von 0,0006 % Albumin = reichlich flockige Fällung.

Eine Lösung von 0,00006 % Albumin = feinflockige Ausscheidung.

Eine Lösung von 0,000006 % Albumin = Dasselbe.

Eine Lösung von 0,0000006 % Albumin = Trübung, deutlich wahrnehmbar.

III. Versuchsreihe mit Harn, dem kleine Mengen von Albuminlösung zugesetzt waren. 15 CC. Harn wurden in eine kleine Schaale kochenden Wassers eingegossen und mit Hülfe eines Glasstabes eine Spur Essigsäure eingebracht.

Urin mit 0,03 % Albuminzusatz = flockige Ausscheidung.

„ „ 0,003 % „ = „ Dasselbe.

„ „ 0,0003 % „ = „ Trübung, nach mehrstündigem Stehen flockige Gerinnsel.

IV. Versuchsreihe mit Eiweisslösung. 15 CC. Flüssigkeit wurden mit Ueberschuss von Salpetersäure in der Kälte versetzt. Bekanntlich findet bei dieser Probe die Ausscheidung von Albumin selten (es lässt sich wohl behaupten, „nie“) in Flocken vollständig statt und bei verdünnten Lösungen tritt ein Opalisiren ein, das zu grossen Täuschungen Veranlassung geben kann, besonders in der Hand des Ungeübten.

Bei Anwendung von 0,6 % bis 0,0006 % Albuminlösungen war die Reaction stets sicher; bei 0,00006 % Albumin in Lösung war es unmöglich, mit Bestimmtheit die Gegenwart von Albumin mittelst Salpetersäure zu constatiren.

Es war begreiflicherweise von Interesse, das Verhalten verschiedener Harnproben zu Salpetersäure in Betreff des Opalisirens zu untersuchen. Dreissig Proben der verschiedensten Urine, normal und theilweise pathologisch, sämmtliche frei von Albumin wurden in dieser Richtung geprüft und zeigten 24 nach kurzem Stehen das Opalisiren mit deutlich wahrnehmbaren Trübungen, ein Beweis, dass das Auftreten des Opalisirens beim Albuminnachweise im Harn mit grosser Vorsicht zu deuten ist. —

V. Versuchsreihe mit Harn, versetzt mit Albuminlösung zur nochmaligen Prüfung der Empfindlichkeit der Probe mit Essigsäure und Ferrocyankalium. Mit 7 Proben Harnes von verschiedenen Individuen, darin ein Procentgehalt von 0,00003 an Albumin zugesetzt war, wurde operirt und zeigte sich bei sämmtlichen sofort eine Trübung, beim Stehen flockige Ausscheidung.

Die vorliegenden Resultate sprechen vor Allem für die Empfindlichkeit der Eiweissprobe mittelst Essigsäure und Ferrocyankalium und berechtigen zu dem Ausspruche, dass bei der Nachweisung von Albumin im Harne die genannte Probe in erster Linie berücksichtigt werden soll, wenn es sich namentlich um zweifelhafte Resultate mit anderen Agentien handelt. Jedenfalls möge diese Probe eine grössere Berücksichtigung finden, als bisher; auch möge das ärztliche und pharmaceutische Publicum bei Eiweissproben im Harne stets 3 Proben im Auge behalten:

1) Die Probe mit Salpetersäure,
2) die Coagulationsprobe mittelst Essigsäurezusatz und
3) die Probe mit Essigsäure und Ferrocyankalium.

3. Zur Prüfung chemischer Präparate auf Reinheit.

a) Chlorsaures Kali.

Ein schon wiederholt beobachtetes Vorkommen von Blei in kleinen Mengen in dem chlorsauren Kali des Handels, sogar in Sorten, welche als chemisch rein bezeichnet sind, veranlasst mich, hiervon Kenntniss zu geben. Unsere deutsche Pharmacopöe, die leider bekanntermassen oft zu oberflächlich über das Thema der Prüfung der Präparate hinweggeht, spricht von einer solchen Verunreinigung nicht, sondern führt nur salpetersaures Kali, Manganchlorür und Chlorkalium als allenfallsige Beimengungen an. Welche Nachtheile ein Bleigehalt im chlorsauren Kali bringen kann, bedarf wohl kaum der Erwähnung, wenn wir der Verwendung dieses Salzes bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gedenken. —

Ein Bleigehalt documentirt sich ausserordentlich leicht in wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff an dem entstehenden Niederschlag von Schwefelblei, der noch leicht weiter geprüft werden kann; auch ist neutrales chromsaures Kali vortrefflich geeignet, in wässriger Lösung des Salzes das Blei an dem entstehenden gelben Niederschlag von Bleichromat zu erkennen. —

Die Befreiung einer Blei enthaltenden Waare von dieser Beimengung gelingt mit Sicherheit durch wiederholtes Umkrystallisiren. —

b) Zur Prüfung der Salpetersäure auf J.

Das Auftreten von Jod in der rohen und gereinigten Salpetersäure gehört nicht zu den Seltenheiten und ist uns leicht erklärlich, wenn wir an das Rohmaterial der Salpetersäuregewinnung, den Chilisalpeter denken. Die Form, in welcher wir das Jod in der Säure treffen, wird meistentheils die Jod-

säure sein (HJO^3), da freies Jod in einer concentrirten Säure auf die Dauer nicht ohne Oxydation existiren kann. Bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf das Jodnatrium des Chilisalpeters wird bei der ursprünglichen Darstellung der Salpetersäure Jodwasserstoff gebildet, der sich mit freier Schwefelsäure aber umsetzt in freies Jod, Wasser und schweflige Säure, während das freigewordene Jod durch die Salpetersäure in Jodsäure übergeführt wird:

1) $2(NaJ) + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + 2(HJ)$,
2) $2JH + H^2SO^4 = 2J + 2H^2O + SO^2$,
3) $3J + 5HNO^3 = H^2O + 3(HJO^3) + 5NO$.

Unsere deutsche Pharmacopöe und die übrige Literatur, die sich mit der Prüfung pharmaceutischer Präparate beschäftigt, wendet zum Nachweis von freiem Jod und Jodsäure an: Schütteln der verdünnten Säure mit Chloroform, das direkt freies Jod an der violetten Färbung anzeigen wird; bleibt das Chloroform unverändert, so wird ein späterer Zusatz von Schwefelwasserstoff die Jodsäure an der nun auftretenden violetten Färbung erkennen, veranlasst durch die Reduction der Jodsäure mittelst H^2S.

Diese Reaction, so scharf dieselbe ist, verlangt grosse Vorsicht in der Ausführung; denn wird zu viel Schwefelwasserstoff angewandt, so verschwindet die Jodfärbung des Chloroform, ja dieselbe kommt nicht einmal zur Geltung, denn das durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Jod wird durch ein Plus von Schwefelwasserstoff sofort in Jodwasserstoff umgewandelt. ($2J + H^2S = 2JH + S$).

Meine Erfahrungen sprechen durchaus nicht zu Gunsten dieser Methode, die so vielfach schon von weniger geübten Arbeitern in meinen praktischen Cursen zur Anwendung kam, wesshalb ich dem chemischen und pharmaceutischen Publicum eine Methode empfehlen möchte, seiner Zeit von R. Wagner angedeutet, die stets zuverlässige Resultate liefert. Vor Allem ziehe ich anstatt Chloroform den zum Lösen von J weit empfindlicheren Schwefelkohlenstoff vor.

Die zu prüfende Säure wird mit gleichen Theilen Wassers vermischt und mit Schwefelkohlenstoff (etwa $^1/_4$ des

Gesammtvolumens) versetzt geschüttelt. Freies Jod färbt sofort Schwefelkohlenstoff violett. Blieb der Schwefelkohlenstoff farblos, so bringt man in das Proberöhrchen, in welchem der Versuch ausgeführt wird, einige Stückchen metallischen Zinnes, am besten in Form von geraspeltem Zinn. Sofort wird nach Verlauf von wenigen Minuten bei Gegenwart von Jodsäure sich der Schwefelkohlenstoff beim Umschütteln violett färben. Gelindes Erwärmen der Flüssigkeit beschleunigt diese Reaction, die veranlasst wird durch das Auftreten von Stickoxyd oder salpetriger Säure, welche beide sehr energisch Jodsäure reduciren, und gebildet werden durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn. Ist Jod neben Jodsäure vorhanden, so giesst man nach dem Schütteln der Säure mit Schwefelkohlenstoff dieselbe vorsichtig ab, setzt neue Mengen von Schwefelkohlenstoff zu und lässt nun Zinn einwirken.

Die Empfindlichkeit dieser Probe, von mir vielfach geprüft, lässt Nichts zu wünschen übrig.

c) *Schweflige Säure und arsenige Säure in den Salzsäuresorten des Handels.*

Weit entfernt, auf diesem Gebiete der chemischen Reactionen Etwas absolut Neues zu bieten, sind es hier ebenfalls Erfahrungen, deren Resultate ich der Mittheilung werth erachte.

Dass bei Gegenwart von schwefliger Säure neben arseniger Säure bei einer Prüfung von Salzsäure die Arbeit erschwert wird, ist schon mannichfach, besonders von Hager in erschöpfender Weise behandelt worden; auch hat uns Hager Mittel und Wege gezeigt, die correct zum Ziele führen. Es ist besonders die von Hager empfohlene Einwirkung von Arsenwasserstoffgas auf einen mit salpetersaurem Silberoxyd befeuchteten Papierstreifen (Pergamentpapier), den ich bei dieser Gelegenheit wiederholt empfehlen und sogar der Bettendorff'schen Probe (Reduction der arsenigen Säure mittelst Zinnchlorür) vorziehen möchte.

Was nun gerade den Nachweis dieser beiden Verunreinigungen der Salzsäure betrifft, so sei in Nachstehendem ein Verfahren geschildert, das ich bewährt gefunden habe.

Eine Lösung von Jod in Jodkalium wird durch schweflige Säure sowohl wie durch arsenige Säure entfärbt unter Bildung von Jodwasserstoff und Schwefel- oder Arsensäure.

(1. $2\,J + As^2O^3 + 2\,(H^2O) = As^2O^5 + 4\,JH$

2. $SO^2 + 2\,J + H^2O = 2\,JH + SO^3$).

Diese in der Chloro- und Jodometrie vielfach benutzte Reaction fand ich hier geeignet, um auf einfachste und möglichst schnelle Weise mit Hilfe der Hager'schen Vorschläge sicheres Resultat zu schaffen.

Das Verfahren ist folgendes:

2 bis 3 CC. Säure werden mit gleichen Theilen Wassers verdünnt und nun mit Jodlösung (am besten $^1/_{100}$ aeq. Lösung der Titriranalyse) versetzt. Tritt Entfärbung ein, so ist entweder schweflige- oder arsenige Säure vorhanden. Man fährt mit dem Zusatz der Jodlösung fort, bis ein Ueberschuss von Jod, erkenntlich an der Färbung oder mittelst Stärkekleister, vorhanden und führt nun die Probe auf As aus mit derselben Flüssigkeit, in welche einige Zinkstücke (chem. rein) eingelegt werden. Das Proberöhrchen der Glaskölbchen, was zum Versuche dient, wird mittelst eines Korckes lose verstopft, in welchem ein Streifen Papier, mit salpetersaurem Silberoxyd getränkt, eingeklemmt wird. Bei Gegenwart von Arsen, nun natürlich in Form von Arsensäure, wird Arsenwasserstoffgas entwickelt, das den Papierstreifen schwärzt. Tritt keine Schwärzung ein, so war die Entfärbung der Jodlösung durch schweflige Säure veranlasst.

Im Falle Arsen zugegen war, bleibt natürlich noch eine Probe auf schweflige Säure übrig, welche aber ebenfalls in einer neuen Menge Säure mittelst Jodlösung ausgeführt werden kann. Ich verfahre in nachstehender Weise: Eine kleine Menge der zu prüfenden Säure wird mit der 2 fachen Menge Wassers verdünnt und mit Baryumchloridlösung versetzt und zwar, bei Gegenwart von Schwefelsäure, im Ueberschusse. War Schwefelsäure vorhanden, wird der Niederschlag von

schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und das klare Filtrat mit Jodlösung bis zur schwach röthlichen Färbung, d. i. bis zum Ueberschusse zugesetzt. War schweflige Säure vorhanden, entsteht nun eine weisse Fällung von schwefelsaurem Baryt, veranlasst durch die aus SO^2 entstandene SO^3. Die Anwendung der Jodlösung dürfte gerade beim Nachweise der schwefligen Säure dem übermangansauren Kali vorzuziehen sein, da die Entfärbung des übermangansauren Kali sehr leicht durch organische Stoffe, niedere Oxydationsstufen der Metalle (Fe O etc.) unter Umständen veranlasst werden konnte.

Erlangen, im März 1875.

Chemische Untersuchung der am linken Ufer des Inn gelegenen Mineralquellen von Tarasp im Unterengadin.

Von Dr. Aug. Husemann, Professor in Chur.

Den im Jahre 1872 im Neuen Jahrbuch der Pharmacie (November- und Decemberheft) publicirten Analysen der vier Tarasper Mineralquellen vom rechten Ufer des Inn lasse ich nunmehr die Mittheilung der Analysen der drei am linken Ufer des Flusses gelegenen Quellen folgen.

In Bezug auf die Zahl der hier entspringenden Mineralquellen, sowie die Reichhaltigkeit und Mannigfaltigkeit ihrer Mineralisation ist das Gebiet des in jüngster Zeit zu ausgebreitetem Ruf gelangten Kurorts Tarasp-Schuls im graubündnerischen Unterengadin wohl ein Unicum; denn ausser den eben erwähnten 7 Quellen, die in unmittelbarer Nähe des grossen Kurhauses von Tarasp auf beiden Seiten des Inn und zwar hart am Rande des Flusses zu Tage kommen, sprudelt noch eine grosse Anzahl anderer, namentlich in der Nähe des benachbarten Dorfes Schuls.

Alle diese Quellen entspringen einem an Schwefelkiesen ausserordentlich reichen, daher sehr leicht verwitternden und der Erzeugung von Mineralquellen äusserst günstigen kalk-

haltigen Thonschiefer, dem sogen. Bündner Schiefer, der hier als Mulde in Gneiss eingelagert ist und überall, wo er zu Tage tritt, sich mit Ausblühungen von Bittersalz, Glaubersalz, Eisenvitriol u. s. m. bedeckt zeigt.

Von den hier zu behandelnden drei Quellen ist bisher nur die Ursus-Quelle vor 15 Jahren durch v. Planta analysirt worden. Die neue Badequelle wurde später aufgefunden und dient gegenwärtig neben einem Eisensäuerling vom anderen Ufer nur zur Speisung der Bäder. Die dritte Quelle endlich, die neue Innquelle, ist erst im vorigen Jahr entdeckt worden und liegt dem Flussbett so nahe, dass es noch schwieriger Arbeiten bedürfen wird, um sie vollständig gegen Hochwasser zu schützen.

Ich beschränke mich darauf, nur die Resultate meiner Analysen mitzutheilen.

I. *Ursusquelle.*

Diese Quelle liegt unter allen Tarasper-Quellen dem Kurhause am nächsten und den beiden Hauptquellen, St. Lucius und St. Emerita, schräg gegenüber. Etwas ärmer als diese an Natriumsalzen, aber immer noch von sehr bedeutendem Gehalt, kommt sie in neuester Zeit und mehr als Trinkquelle in Aufnahme.

Ihre Wassermenge beträgt ungefähr 1 Liter per Minute.

Die Temperatur bestimmte ich im August 1873 zu 9°,3 Cels.

Das specifische Gewicht des Wassers ist 1,010277 (v. Planta fand 1,0104).

Das frei aus der Quelle sich entwickelnde Gas besitzt nach meiner eudiometrischen Untersuchung folgende Zusammensetzung:

10000 Vol. des Gases enthalten:

Kohlensäure	9842,50 Vol.
Stickstoff	141,18 „
Sauerstoff	16,32 „
	10000,00 Vol.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate, denen ich zur Vergleichung die von v. Planta im Jahre 1859 erhaltenen Zahlen beifüge.

In 10000 g. Wasser sind enthalten:

	nach Husemann 1873.	nach v. Planta 1859.
Chlor	17,5663 g.	17,520 Gr.
Brom	0,1519 „	—
Jod	0,0027 „	—
Schwefelsäure	10,6873 „	10,083 „
Borsäure	1,2823 „	—
Phosphorsäure	0,0036 „	—
Salpetersäure	0,0053 „	—
Kohlensäure	62,1854 „	59,767 „
Kieselsäure	0,1025 „	0,243 „
Kali	1,4990 „	1,531 „
Natron	37,7884 „	39,125 „
Lithion	0,0216 „	—
Ammoniumoxyd	0,2000 „	—
Magnesia	2,7536 „	2,692 „
Kalk	9,4094 „	7,926 „
Strontian	0,0021 „	—
Eisenoxydul	0,0787 „	0,084 „
Manganoxydul	0,0012 „	—
Thonerde	0,0025 „	—
Baryt, Rubidion, Cäsion, Thallion, organ. Mater.	Spuren	—

Ich berechne hieraus für das Wasser der Ursusquelle folgende Zusammensetzung:

Zusammensetzung des Wassers der Ursusquelle.

1. Die Carbonate als Monocarbonate berechnet.

	In 10000 g. Wasser:	In 1 Pfund = 7680 Gr. Wasser:
Chlorlithium	0,0624 g.	0,0479 Gr.
Chlornatrium	28,8734 „	22,1747 „
Bromnatrium	0,1955 „	0,1501 „

	In 10000 g. Wasser:	In 1 Pfund = 7680 Gr. Wasser:
Jodnatrium	0,0032 g.	0,0023 Gr.
Schwefelsaures Kali	2,7717 „	2,1286 „
„ Natron	16,7109 „	12,8339 „
Borsaures Natron	2,4167 „	1,8560 „
Salpetersaur. Natron	0,0083 „	0,0064 „
Einfach kohlensaur. Natron	23,9094 „	18,3624 „
„ „ Ammon.	0,3692 „	0,2835 „
„ „ Kalk	16,8025 „	12,9043 „
„ „ Magnesia	5,7825 „	4,4409 „
„ „ Strontian	0,0030 „	0,0022 „
„ „ Eisenoxydul	0,1268 „	0,0974 „
„ „ Manganoxydul	0,0019 „	0,0015 „
Kieselsäure	0,1025 „	0,0787 „
Phosphorsäure	0,0036 „	0,0027 „
Thonerde	0,0025 „	0,0019 „
Baryt, Rubidion, Cäsion, Thallion, organ. Materien	Spuren	Spuren
Summe der festen Bestandtheile	98,1460 g.	75,3754 Gr.
Direkt bestimmt	98,4750 „	75,6288 „

Halbgebundene u. freie Kohlensäure:

a) bei 0° u. 0,760 Met. Bar. 21111,8 Cub.-Cent. 67,56 Cub.-Zoll;

b) bei Quellentemp. u. mittlerem Tarasper Barometerstand (0,654 Met.) 25367,9 „ „ 81,18 „ „

Freie Kohlensäure:

a) bei 0° u. 0,760 Met. Bar. 10679,9 „ „ 34,17 „ „

b) bei 9,3° C. u. 0,654 M. B. 12832,9 „ „ 41,15 „ „

2. Die Carbonate als Bicarbonate berechnet.

	In 10000 g. Wasser:	In 1 Pfund = 7680 Gr. Wasser:
Zweifach kohlens. Natron	33,8340 g.	25,9845 Gr.
„ „ Ammon.	0,5384 „	0,4135 „
„ „ Kalk	24,1956 „	18,5822 „
„ „ Magnesia	8,8114 „	6,7671 „

	In 10000 g. Wasser:	In 1 Pfund = 7680 Gr. Wasser:
Zweifach kohlens. Strontian	0,0039 g.	0,0030 Gr.
„ „ Eisenoxydul	0,1749 „	0,1343 „
„ „ Manganoxydul	0,0026 „	0,0020 „

Als besonders interessant ist die grosse Menge der vorhandenen Borsäure hervorzuheben. Unter den früher übersehenen Stoffen verdienen Brom, Jod und Lithion besondere Beachtung, da sie gleichfalls in Quantitäten auftreten, die in therapeutischer Hinsicht durchaus nicht bedeutungslos sind.

II. *Neue Badequelle.*

Diese, wie schon erwähnt, nur zur Speisung der Bäder benutzte Quelle liefert eine bedeutende Menge Wasser, die jedoch nicht genauer bestimmt werden konnte.

Die Temperatur fand ich im August 1873 zu 9,7° Cels. Das specifische Gewicht des Wassers ist 1,004331.

10000 g. des Wassers enthalten:

Chlor	5,0176 g.
Brom	0,0278 „
Jod	0,00017 „
Schwefelsäure	4,5986 „
Borsäure	0,1318 „
Phosphorsäure	0,0029 „
Kohlensäure	31,1137 „
Kieselsäure	0,1418 „
Kali	0,5495 „
Natron	9,2335 „
Lithion	0,0012 „
Ammoniumoxyd	0,0293 „
Kalk	9,3367 „
Magnesia	1,5813 „
Eisenoxydul	0,0570 „
Manganoxydul	0,0059 „
Thonerde	0,0019 „
Strontian, Baryt, Salpetersäure, org. Mat.	Spuren.

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

Zusammensetzung des Wassers der neuen Badequelle.

1. Die Carbonate als Monocarbonate berechnet.

	In 10000 g. Wasser:	In 1 Pfund = 7680 Gr. Wasser:
Chlorlithium	0,0034 g.	0,0026 Gr.
Chlornatrium	8,2674 „	6,3493 „
Bromnatrium	0,0358 „	0,0275 „
Jodnatrium	0,0002 „	0,0001 „
Schwefelsaur. Kali	1,0160 „	0,7803 „
„ Natron	7,3344 „	5,6328 „
Borsaures Natron	0,2484 „	0,1908 „
Einfach kohlensaur. Natron	2,5985 „	1,9956 „
„ „ Ammon.	0,0541 „	0,0415 „
„ „ Kalk	16,6727 „	12,8046 „
„ „ Magnesia	3,3207 „	2,5503 „
„ „ Eisenoxydul	0,0918 „	0,0705 „
„ „ Manganoxydul	0,0096 „	0,0074 „
Kieselsäure	0,1418 „	0,1089 „
Phosphorsäure	0,0029 „	0,0022 „
Thonerde	0,0019 „	0,0015 „
Strontian, Baryt, Salpetersäure, organ. Materien	Spuren	Spuren.
Summe der festen Bestandtheile	39,7996 g.	30,5659 Gr.
Direkt bestimmt	39,9250 „	30,6624 „

Halbgebundene und freie Kohlensäure:

a) bei 0° u. 0,760 Met. Bar. 10599,8 Cub.-Cent. 33,91 Cub.-Zoll;
b) bei 9,7° u. 0,654 Mt. Bar. 12754,7 „ „ 40,81 „ „

Freie Kohlensäure:

a) bei 0° u. 0,760 Met. Bar. 5417,0 „ „ 17,33 „ „
b) bei 9,7° u. 0,654 Met. Bar. 6518,2 „ „ 20,85 „ „

2. Die Carbonate als Bicarbonate berechnet.

		In 10000 g. Wasser:	In 1 Pfund = 7680 Gr. Wasser:
Zweifach kohlensaur.	Natron	3,6771 g.	2,8240 Gr.
„ „	Ammon.	0,0789 „	0,0606 „
„ „	Kalk	24,0087 „	18,4387 „
„ „	Magnesia	5,0601 „	3,8862 „
„ „	Eisenoxydul	0,1266 „	0,0972 „
„ „	Manganoxydul	0,0133 „	0,0102 „

III. *Neue Innquelle.*

Diese Quelle ist bis jetzt noch nicht gefasst. Da sie von den stärkeren Eisensäuerlingen des Tarasper Quellengebietes die dem Kurhause am nächsten gelegene ist, so wird sie als Trinkquelle in Zukunft grosse Bedeutung gewinnen.

Die Wassermenge vermochte ich noch nicht zu bestimmen.

Das specifische Gewicht des Wassers ist 1,003978.

10000 g. des Wassers enthalten:

Chlor	0,0521 g.
Schwefelsäure	0,7283 „
Borsäure	0,0337 „
Kohlensäure	43,8620 „
Kieselsäure	0,2120 „
Phosphorsäure	0,0024 „
Kali	0,1782 „
Natron	1,5528 „
Lithion	0,0052 „
Ammoniumoxyd	0,0214 „
Kalk	12,1575 „
Strontian	0,0009 „
Magnesia	1,2038 „
Eisenoxydul	0,1463 „
Manganoxydul	0,0025 „
Thonerde	0,0021 „
Baryt, organ. Mater.	Spuren.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Zusammensetzung der neuen Innquelle.

1. Die Carbonate als Monocarbonate berechnet.

	In 10000 g. Wasser:	In 1 Pfund = 7680 Gr. Wasser:
Chlorlithium	0,0145 g.	0,0111 Gran.
Chlornatrium	0,0659 „	0,0506 „
Schwefelsaur. Kali	0,3295 „	0,2530 „
„ Natron	1,0242 „	0,7865 „
Borsaures Natron	0,0633 „	0,0486 „
Einfach kohlens. Natron	1,7799 „	1,3669 „
„ „ Ammon.	0,0395 „	0,0303 „
„ „ Kalk	21,7048 „	16,6692 „
„ „ Strontian	0,0013 „	0,0010 „
„ „ Magnesia	2,5280 „	1,9415 „
„ „ Eisenoxydul	0,2357 „	0,1810 „
„ „ Manganoxydul	0,0040 „	0,0030 „
Kieselsäure	0,2120 „	0,1628 „
Phosphorsäure	0,0024 „	0,0018 „
Thonerde	0,0021 „	0,0016 „
Baryt, organ. Mater.	Spuren	Spuren.
Summe der festen Bestandtheile	28,0099 g.	21,5111 Gran.
Direkt bestimmt	27,9561 „	21,5028 „
Halbgebundene u. freie Kohlensäure bei 0° C. u. 0,760 M. B.	16302,18 Cub.-Cent.	52,17 Cub.-Zoll.
Freie Kohlensäure bei 0° C. u. 0,760 M. B.	10356,28 „ „	33,14 „ „

2. Die Carbonate als Bicarbonate berechnet.

	In 10000 g. Wasser:	In 1 Pfund = 7680 Gran Wasser:
Zweif. kohlens. Natron	2,5187 g.	1,9343 Gran.
„ „ Ammon.	0,0576 „	0,0442 „
„ „ Kalk	31,2549 „	24,0037 „
„ „ Strontian	0,0017 „	0,0013 „
„ „ Magnesia	3,8522 „	2,9584 „
„ „ Eisenoxydul	0,3251 „	0,2496 „
„ „ Manganoxydul	0,0055 „	0,0042 „

Neue Reaction auf Brucin.

Von F. A. Flückiger.

Das Verhalten des Brucins zu Salpetersäure und zu Zinnchlorür ist sehr characteristisch; ich halte es aber doch nicht für überflüssig, auf eine nicht minder bezeichnende Reaction dieses Alkaloïdes aufmerksam zu machen, welche geeignet ist, die ersteren gelegentlich zu unterstützen, obwohl sie es an Farbenpracht keineswegs mit der Zinnchlorürlösung aufnehmen kann.

Das neue Reagens ist in Wasser gelöstes Quecksilberoxydulnitrat, auf dessen Concentration und sonstige Beschaffenheit nicht viel ankommt. Uebergiesst man Quecksilber in der Kälte mit nicht überschüssiger Salpetersäure von 1,20 sp. Gew., dampft nach einem Tage die Lösung in steter Berührung mit metallischem Quecksilber zur Trockne ein und zieht die Salzmasse mit wenig heissem Wasser aus, so hat man ein brauchbares Reagens. Die zu analytischen Zwecken ohnehin im Laboratorium vorräthige Quecksilberoxydulnitratlösung dient eben so gut. Ein Erforderniss nur ist an diese Quecksilberlösung zu stellen: sie soll, mit Brucin in fester oder in aufgelöster Form zusammengebracht, keine Röthung hervorbringen wie dies freie Salpetersäure thut. Verwendet man z. B. eine Zehntelnormal-Auflösung von Brucin, welche im Liter $^1/_{10}$ Aequivalent des Alkaloïdes in Form von Acetat oder Sulfat enthält, also 1 Th. Brucin gelöst zu 26 Th. neutraler oder schwach saurer Flüssigkeit, so darf durch Vermischung gleicher Volumina der letzteren und der Quecksilberlösung keine Färbung hervorgerufen werden. Setzt man aber das Gemisch der Wärme eines mässig geheizten Wasserbades aus, so tritt allmälig eine schöne Carminfärbung auf, welche nach und nach sehr stark wird und sich durch grosse Haltbarkeit auszeichnet. Die rothe Flüssigkeit kann selbst zur Trockne eingedampft werden und bildet dann ein dauerhaftes Belegstück; andere Brucinreactionen bestehen nur in vorübergehenden Farbenerscheinungen. Wenn auch hierin ein Vorzug der neuen Reaction liegt, so muss doch einge-

räumt werden, dass einige Uebung erforderlich ist, um derselben sicher zu sein; sie gelingt immer besser mit Brucinauflösung als mit dem Alkaloïde oder dessen Salzen in trockner Form.

Strychnin wirkt nicht ähnlich auf die Mercuronitratlösung, so dass Brucin neben Strychnin durch dieselbe erkannt werden kann, wenn wenigstens 1 Theil Brucin auf 10 bis 20 Strychnin kommt. Die Alkaloïde des Opiums und der China, Veratrin, Coffeïn, Piperin werden durch die Quecksilberlösung nicht gefärbt. Einigermassen dem Brucin ähnlich verhalten sich wohl Eiweiss und Phenol, welche aber durch den Gang einer auf Brucin gerichteten Untersuchung beseitigt werden. Ausserdem geht die rothe Färbung, welche das Phenol hervorruft, sehr bald in braun über.

Wenn es sich darum handelt, Brucin neben Strychnin aufzufinden, so kann man das verschiedene Verhalten der Acetate dieser Basen benutzen. Wird eine Auflösung von Strychninacetat zur Trockne eingedampft, so bleibt fast nur reines Strychnin zurück, während das Brucinsalz nur in sehr geringem Grade zersetzt wird und beinahe vollständig wieder in Lösung geht, wenn man die eingetrocknete Masse mit Wasser übergiesst. Die Hoffnung, in dieser Weise eine quantitative Trennung dieser beiden Alkaloïde erreichen zu können, hat sich aber nicht verwirklicht. Jedoch erlangt man durch das angedeutete Verfahren eine Lösung von viel Brucin und wenig Strychnin. Letzteres kann durch Kaliumcobaltcyanid $3\,K\overline{C}N$, $\overline{Co}\,3\,\overline{C}N$ gefällt werden. Die Auflösung dieses Salzes giebt mit Strychninsalzen die schwer lösliche Verbindung $3(\overline{C}^{21}H^{22}N^2\overline{O}^2)H^3$, $\overline{Co}\overline{C}^6N^6 + 4\overline{O}H^2$, welche sich sofort in Krystallnadeln ausscheidet, wenn z. B. eine Zehntelnormallösung eines Strychninsalzes, 1 Strychnin in 30 enthaltend, mit einer aequivalenten Cobaltidcyankaliumlösung, 1 in 30,1 enthaltend, versetzt wird. Eine Zehntelnormallösung von Brucinsalz hingegen wird durch das Cobaltsalz nicht gefällt. Um die entsprechende Brucinverbindung *) zu erhalten, muss

*) Zusammensetzung nach Lee (Jahresbericht der Chemie 1871. 309): $3(\overline{C}^{23}H^{26}N^2\overline{O}^4)H^3$, $\overline{Co}\overline{C}^6N^6 + 10\,\overline{O}H^2$.

eine mindestens doppelt so reichhaltige Brucinlösung genommen werden, aus welcher über Nacht die Krystalle anschiessen.

Das Verhalten von Meerwasser zu Blei.

Von Dr. Kaiser, Assistent an der Versuchsstation zu Jena.

Es ist in neuester Zeit vorgeschlagen worden, die bei Seewasser-Aquarien bisher gebräuchlichen Glasröhren durch solche von Blei zu ersetzen. Abgesehen nun davon, dass bei dieser Anwendungsart Glasröhren manche Vorzüge vor Bleiröhren besitzen, war es bei der grossen Empfindlichkeit vieler Seethiere gegen anomale Einflüsse wichtig, festzustellen, dass das zu den Röhren verwendete Blei von dem Meerwasser nicht in der Art angegriffen wird, dass eine in letzterem lösliche Verbindung desselben entsteht. — Durch die gütige Vermittlung des Herrn Dr. v. Koch hier erhielt ich für diese Untersuchung Meerwasser aus dem Golf von Neapel. In eine damit zu zwei Dritteln gefüllte, ein Liter haltende, Flasche wurden ungefähr dreissig Gramm frisch geschnittene Bleischnitzel gethan und dieselben mit dem Wasser täglich häufig geschüttelt. Nach vier Tagen wurde filtrirt, und das Filtrat auf eine gelöste Bleiverbindung untersucht. Es konnte jedoch keine nachweisbare Spur einer solchen aufgefunden werden. Die ursprünglich glänzenden Schnittflächen der Bleischnitzel hatten sich jedoch mit einer aus einer unlöslichen Bleiverbindung bestehenden Schicht überzogen, welche durch Behandlung mit weinsaurem Ammoniak in Lösung ging und die bekannten Bleireactionen gab. Wie sich hieraus ergiebt, steht der Verwendung von Bleiröhren zu dem eben erwähnten Zwecke Nichts im Wege, jedoch dürften auch hier, wenn man Glasröhren vermeiden will, die für Wasserleitungszwecke mehr und mehr in Aufnahme kommenden Bleiröhren mit innerer Verzinnung den Vorzug verdienen.

La Philodermine.

Von G. Krause in Leopoldshall.

Unter obigem Namen führt man ein Geheimmittel in den Handel ein, welches als Pommade gegen Haarleiden („Schuppenbildung") empfohlen wird. Es ist eine weiche, weisslich gelbliche, angenehm riechende Salbe. Sie besteht aus einem Gemisch von Schweinefett und Cocusöl, welches mit ätherischen Oelen, unter denen Resedaöl vorherrscht, parfümirt ist. Als wirksame Substanz hat sie einen Zusatz bekommen von Schwefelblüthen, calcinirtem Eisenvitriol und Magnesia, welche Substanzen 5 Theile der ganzen Masse ausmachen. Die Salbe befindet sich in einer weissen höchst eleganten Porzellankruke mit Deckel, deren Inhalt 40 g. beträgt. Der Preis ist 1 Thlr. Die Signatur heisst:

La Philodermine.
Pommade antipelliculaire.
Deux ou trois onctions de cette Pommade suffisent pour faire disparaître complètement les pellicules et le favus qui s'attachent à la racine des cheveux.
Demarson Chetelat & Cie.
71 Rue St. Martin. Paris.

Mittheilungen.

Von Dr. O. Vibrans, Kalbe a/S.

Die Beseitigung des Kesselsteins nach der Methode von de Haën.

Das de Haën'sche Verfahren zur Vorbeugung der Bildung von Kesselstein, hat durch seine bedeutenden practischen Erfolge sich mehr und mehr Eingang verschafft.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass durch die vorhergehende Reinigung, das Wasser zugleich alten, sich im Kessel befindlichen Kesselstein loslöst und hierdurch zugleich eine Reinigung der innern Kesselwand erzielt wird.

Zuweilen jedoch geschieht es und dieses ist der Punkt, den ich besonders hervorheben wollte, dass in den Kessel direct mit ungereinigtem Wasser eine Portion Chlorbaryum eingeschüttet wird; dass dieses zuweilen zu unangenehmen Folgen führen kann, zeigt der nachstehende Fall:

In einer Tuchfabrik, woselbst das de Haën'sche Verfahren eingeführt wurde, da die Grösse des Vorwärmers nicht genügte, um einen abgeblasenen Dampfkessel genügend rasch mit gereinigtem Wasser zu füllen, der Kessel mit ungereinigtem Wasser beschickt und eine grössere als die berechnete Menge Chlorbaryumlösung mit eingeschüttet, um durch den Ueberschuss die Loslösung von altem Kesselstein zu begünstigen. Dieser Ueberschuss hatte, wie sich später herausstellte, zwar zur Folge, dass sich der im Kessel noch befindliche, sehr fest anhaftende alte Kesselstein grösstentheils ablöste, jedoch wurde durch den Dampf so viel unzersetztes Chlorbaryum mit fortgerissen, dass durch dasselbe beim Walken von mit Fett imprägnirten Wolldecken, sich ölsaurer Baryt auf letzteren festsetzte, der sehr schwierig zu entfernen war.

Unangenehmere Folgen würden entstehen, wenn ein solcher Fall z. B. in Zuckerfabriken oder da eintritt, wo der directe Dampf zum Erhitzen von Kaffeewasser, wie dies in den meisten Fabriken von den Arbeitern geschieht, verwendet wird.

Die Zusammensetzung des benutzten Chlorbaryums war folgende:

Im löslichen Theile	84,50 %	krystallisirtes Chlorbaryum,
	9,20 „	wasserhaltiges Chlorcalcium,
	0,94 „	Chlornatrium,
Im unlöslichen Theile	1,37 „	kohlensaurer Baryt,
	2,63 „	„ Kalk,
	0,20 „	„ Magnesia,
	0,76 „	Eisenoxyd,
	0,40 „	Thonerde und Sand.
	100,00 %.	

Dass Wasserdampf unter erhöhtem Druck Spuren von mineralischen Bestandtheilen mitreisst und auch in den Dampfröhren kleine Partikelchen loslöst, ist eine bekannte Thatsache. Bei Gelegenheit der Umlegung von Dampfröhren in einer Zuckerfabrik, fand sich an mehreren Stellen in den Dampfröhren eine braune, schmierig weiche Masse von eigenthümlich fettähnlichem Geruch in bedeutender Menge abgesetzt. Die Analyse dieser Substanz gab folgendes Resultat:

29,19 %	Wasser,
43,02 „	Eisenoxyd,
0,30 „	Gyps,
0,14 „	Chlorcalcium,
2,48 „	Chlornatrium,
0,25 „	Bleioxyd, jedenfalls aus den Verpackungen
0,15 „	Schwefel, stammend,
0,68 „	Sand,
23,79 „	Verbrennliches, darin 1,78 % in Aether lösliches Fett und 0,46 % Stickstoff.
100,00 %.	

Analyse einer Ausschwitzung an den Wasserstandszeigern von Dampfkesseln.

In einer Zuckerfabrik, wo zur Beseitigung des Kesselsteines die Popper'schen Einlagen seit längerer Zeit in Gebrauch, zeigte sich an den Wasserstandzeigern der Dampkessel eine Ausschwitzung einer stalaktitähnlichen Masse. Die losgebrochenen Stücke waren von krystallinischem Bruch und hatten die kleineren noch neu gebildeten erhärteten Tropfen eine weiss-gelbliche, die grösseren eine schmutzig röthliche Farbe. Zerrieben stellte die Substanz ein schmutzig röthliches, etwas feuchtes und zusammenfallendes Pulver dar von eigenthümlich schwach brenzlichem Geruch und stark salzigem Geschmack. Die Analyse gab nachstehende Zusammensetzung:

4,05 % Wasser,
1,72 „ Gyps,
1,38 „ Chlorcalcium,
3,00 „ Chlormagnesium,
8,16 „ Chlorkalium,
80,53 „ Chlornatrium,
1,08 „ Organische Substanz,
0,14 „ in Wasser unlösl. Rückstand (Eisenoxyd und Sand.)

100,06 %.

Dass derartige Ausschwitzungen gerade an den erwähnten Stellen wohl lediglich von der mehr oder weniger genauen Verbindung der einzelnen Theile des Wasserstandzeigers abhängen, ist wohl anzunehmen, jedoch scheint der verhältnissmässig geringe Gehalt an kesselsteinbildender Substanz in der Masse für die schon früher beobachtete Veränderung des Wassers durch die Einlagen ein ferneres Zeugniss zu geben.

Mineralogische Notizen von den Bergwerken zu Stassfurt und Leopoldshall.

Von G. Krause.

Es möge mir vergönnt sein, über einige mineralogische Neuigkeiten der genannten Werke folgende kurze Mittheilungen zu machen.

Der Polyhalit hat kürzlich im Stassfurter Steinsalzbergwerke eine neue Modification von sich entdecken lassen. Er kam bisher nur als ein gleichförmiges Mineral von hellgrauer Farbe vor. Bei der neuen Art sind die Sulfate jedoch einzeln ausgeschieden und durcheinander gelagert. Es ist namentlich das Calciumsulfat hervortretend, indem es als eine weisse, amorphe Masse linsengross eingesprengt ist. Das ganze Mineral ist mit Steinsalz durchzogen und verwachsen. Wird es in Wasser gelegt, so lösen sich sämmtliche Salze ausser dem Calciumsulfat, welches als weisses Skelett zurückbleibt. Die chemische Untersuchung einer Durchschnittsprobe ergab:

Calciumsulfat	32,53
Magnesiumsulfat	13,11
Kaliumsulfat	24,82
Chlornatrium	18,17
Wasser	10,58
Unlösliches	0,95
	100,16.

Nach Abzug des Chlornatriums und Unlöslichen würde die Zusammensetzung folgende sein:

	Berechnet:	Gefunden:
Calciumsulfat	45,18	40,14
Magnesiumsulfat	19,93	16,17
Kaliumsulfat	28,90	30,62
Wasser	5,99	13,05
	100,00	99,98.

Dieser Polyhalit findet sich unter dem Hangenden in der Nähe eines Kainit-Nestes in einer Verdrückung der 1. Wettersohle.

Man macht häufig die Wahrnehmung, dass blaue Punkte in dem Steinsalze vorhanden sind, mit welchem der gewöhnliche Polyhalit auf der unteren Seite verwachsen ist. Es kann jedoch ausserdem auch der Polyhalit selbst mit blauen Querstreifen durchzogen sein, welche eine Stärke von kaum 1 mm. haben und nicht vom Steinsalze herrühren.

Der Reichardtit scheint sich durch das ganze preussische Werk hindurch zu ziehen. Auch in der 2. Wettersohle hat man ihn neuerdings angetroffen. Ein weiteres Verfolgen ist nicht gut möglich, da er zu nahe am Hangenden vorkommt, sogar mit diesem verwachsen ist und gewöhnlich nur bis 1 M. Entfernung von diesem abgebaut zu werden pflegt, um den Durchbruch von Wasser zu verhindern.

Im Leopoldshaller Werke giebt es ein Mineral, welches man mit dem Namen „Hartsalz“ belegt hat. Sein Aussehen ist ziegelroth, und es besteht hauptsächlich aus Kieserit, welcher 18—20 Proc. Chlorkalium enthält. Seiner schweren Löslichkeit wegen wird er nur ungern zu Lösungen verwendet. Im gemahlenen Zustande ward er als Düngematerial verwerthet.

Ebendaselbst ist vor Kurzem ein interessanter Fund gemacht worden. Man hat Anhydrit, Kieserit und Polyhalit angetroffen, auf welche Eisenkieskrystalle der verschiedenartigsten Grösse aufsitzen.

Neue Beobachtungen über verschiedene Quecksilberverbindungen.

Von Dr. J. Schnauss in Jena.

Behandelt man Chlorsilber, welches durch das Sonnenlicht mehr oder weniger geschwärzt worden, mit concentrirter Sublimatlösung, so wird ersteres wieder vollständig weiss und gegen fernere Einwirkungen des Lichtes unempfindlich. Diese Erscheinung gründet sich auf die Bildung von Quecksilberchlorür unter gleichzeitiger Wiederverwandelung des geschwärzten, d. h. reducirten Chlorsilbers in weisses Chlorsilber. Wird ferner Quecksilberchlorür mit einer Lösung von unterschwefligs. Natron in Berührung gebracht, so wird es augenblicklich geschwärzt, während sich ein beträchtlicher Theil im Natronsalz auflöst. Dieser ganze Vorgang liegt der Darstellung der sogenannten Zauberphotographien zu Grunde und ist bisher unrichtig erklärt worden, wie aus meinen Untersuchungen, welche sich die Erforschung dieser sämmtlichen und einiger analogen Vorgänge zur Aufgabe stellten, hervorgeht.

1) Verhalten des Silbernitrates zu Quecksilberchlorid.

Nimmt man einen Ueberschuss des letzteren, so entsteht eine Fällung, die sich vollständig und ohne Schwärzung (natürlich bei Abschluss des Sonnenlichtes) in Ammoniak auflöst. Bei Ueberschuss des Silbernitrates dagegen besitzt der entstandene Niederschlag eine schwach gelbliche Färbung und enthält stets eine Quecksilberverbindung. Derselbe löst sich nun nicht mehr vollständig in Ammoniak, sondern es hinterbleibt auch nach mehrfacher Digestion mit Ammoniak ein gelblicher bis bräunlicher Rückstand, der zuletzt das Aus-

sehen eines flockigen Niederschlages, ähnlich dem aus verdünnten Lösungen gefällten Eisenoxydhydrat, annimmt. Durch Filtration abgeschieden und ausgewaschen — anfänglich mit ammoniakalischem Wasser — nimmt er eine immer dunklere Färbung an; im feuchten Zustand löst ihn Salzsäure leicht auf, wobei Chlorsilber zurückbleibt. Getrocknet und in einer Reagenzröhre geglüht giebt er ein geringes weisses krystallinisches Sublimat und metallisches Quecksilber, im Rückstand bleibt stets Chlorsilber von brauner Farbe. Es scheint demnach, dass diesem Niederschlag von Chlorsilber Quecksilberoxychlorid beigemengt ist. Gewichtsbestimmungen ergaben kein äquivalentes Verhältniss, auch ist die Quantität der Quecksilberverbindung stets sehr gering im Verhältniss zum Chlorsilber.

Interessant ist das Verhalten des noch feuchten Niederschlages gegen das Sonnenlicht. Er wird durch dasselbe durchaus nicht verändert; bei Gegenwart der geringsten Spur Silbernitrat oder von Ammoniak erlangt er sofort die Empfindlichkeit des reinen Chlorsilbers gegen das Licht wieder.

Nach vollständigem Auswaschen dieses Niederschlages zieht Salpetersäure stets noch Quecksilberverbindungen aus demselben, wobei er wahrscheinlich zersetzt wird, denn nach dem Verdampfen der Säure hinterbleibt ein gelblichweisser Rückstand, der mit Wasser behandelt diesem HCl gehalt ertheilt, grösstentheils jedoch als Calomel zurückbleibt.

2. Verhalten des Quecksilberchlorürs und Chlorsilbers zum unterschwefligs. Natron.

Eine Mischung von nahezu gleichen Theilen einer Lösung von Silbernitrat und salpetersaurem Quecksilberoxydul durch Chlornatrium gefällt, giebt ein Gemenge von AgCl und Hg^2Cl. Wird dieser Niederschlag, nach gutem Auswaschen, unter stetem Umrühren in eine starke Lösung von unterschwefligsaurem Natron eingetragen, so wird er sofort schwarz. Ein Theil sowohl des AgCl, wie des Hg^2Cl hat sich unter Zersetzung gelöst. Der schwarze Rückstand besteht aus Schwe-

felsilber nebst beigemengtem metallischen Quecksilber, daher löst er sich in erwärmter Salpetersäure vollständig auf, woraus die Abwesenheit von Schwefelquecksilber hervorgeht. Die durch unterschwefligsaures Natron aus einem im Papier befindlichen Gemenge von Chlorsilber und Calomel entwickelten Zauberphotographien lösen sich gleichfalls in warmer Salpetersäure leicht auf, sie bestehen daher keineswegs aus Schwefelquecksilber, wie bisher irrthümlich angenommen wurde. — Ich will hierbei noch einige charakteristische Unterscheidungsmerkmale angeben, um fein zertheiltes metallisches Quecksilber leicht von Quecksilberoxydul und beide von Schwefelsilber unterscheiden zu können ohne weitere Analyse. Das metallische feinzertheilte Quecksilber, wie es z. B. durch unterschwefligs. Natron aus Calomel oder durch Zinnoxydul-Natron aus Quecksilberoxydulsalzen abgeschieden wird, wird leicht durch Salzsäure in Calomel verwandelt, gerade wie das Oxydul.

Die Einwirkung von Salpetersäure liefert bei so kleinen Mengen, wie sie im vorliegenden Fall, ohnedies gemengt mit organischer Substanz (Papierfaser, Leim u. dergl.) vorkommen, ebenfalls kein sicheres Unterscheidungsmerkmal. Dagegen ist das Verhalten gegen Quecksilberchlorid charakteristisch. Metallisches Quecksilber (stets in feinster Zertheilung angenommen) wird dadurch fast augenblicklich in Calomel verwandelt, während das Oxydul nur eine etwas lichtere Färbung annimmt, doch immer noch grauschwarz bleibt, selbst beim Kochen. Feinzertheiltes Schwefelsilber wird durch Quecksilberchlorid nicht verändert, doch durch salpetersaures Quecksilberoxyd augenblicklich zersetzt, indem sich weisses Schwefeldoppelsalz des letzteren ($HgO, NO^5 + 2\,HgS$) bildet und das Silber sich als AgO, NO^5 löst; neben letzterem befindet sich noch Hg^2O, NO^5 in Lösung. Befeuchtet man den weissen Rückstand mit Ammoniak, so wird er erst gelb dann schwarz, und bleibt in NO^5 unlöslich, demnach verhält sich eine Zauberphotographie wie metallisches Quecksilber, indem Sublimatlösung sie augenblicklich löst, d. h. in Calomel verwandelt. Nachher kann man die scheinbar verschwun-

dene Photographie nach vorhergehendem sorgfältigen Auswaschen durch unterschwefligs. Natron wieder sichtbar machen und dies öfters wiederholen; hierin liegt der beste Beweis, dass diese Photographien nicht aus Schwefelquecksilber, noch aus Schwefelsilber bestehen.

Ich habe indessen schon wiederholt im „Photographischen Archiv" darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man die Zauberphotographien — die nie vergoldet werden dürfen — vor dem Behandeln mit Sublimatlösung fixirt durch unterschwefligsaures Natron, häufig eine geringe sichtbare Spur des Bildes nach dem Sublimatbad bleibt, welche selbst durch kochende Sublimatlösung nicht entfernt werden kann. Wahrscheinlich besteht dieses schwache Bild aus einer Spur Schwefelsilber, welches sich ja, wie wir oben sahen, stets bildet, sobald ein Gemenge von Hg^2Cl und AgCl mit unterschwefligs. Natron zusammen kommt. Ferner ist auch noch ausser den genannten 2 Verbindungen das in den Albumincopien stets vorhandene Silberoxydalbuminat zu berücksichtigen, welches im Natronbad nicht löslich ist und daher leicht auch Veranlassung zur Bildung von Schwefelsilber geben kann. Ein analog den Zauberphotographien präparirtes sogenanntes photographisches Rohpapier (d. h. ein Papier, welches zu photographischen Zwecken, besonders zum Albuminiren, extra fabricirt wird) ohne Albumin, nur gesalzen und gesilbert, enthält nach der Belichtung und der weiteren Behandlung mit Sublimatlösung und NaO, S^2O^2 nur metallisches Quecksilber, wird daher durch erstere vollständig weiss.

Fassen wir nun das Verhalten der Quecksilberoxydulverbindungen gegen unterschwefligsaur. Natron ohne beigemengte Silbersalze in's Auge. Es muss hierbei erinnert werden, dass man bei Darstellung von dergleichen unterschwefligsauren Doppelsalzen immer die Vorsicht zu beobachten hat, die Natronlösung im Ueberschuss anzuwenden und das andere Salz in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren einzutragen, ausserdem bildet sich fast jedesmal ein Schwefelmetall, wenn man etwa die Natronlösung in die des schweren Metallsalzes giessen wollte. Dies beobachtet

man z. B. bei der Bereitung von unterschwefligs. Goldoxydul-Natron (Seld'or), welches früher in der Daguerreotypie Anwendung fand, und des unterschwefligs. Silberoxyd-Natrons. — Mit salpeters. Quecksilberoxyd gelingt auf diese Art gleichfalls die Darstellung eines Doppelsalzes, nicht so mit dem Oxydulsalze des Quecksilbers. Tröpfelt man letzteres in wässriger Lösung noch so vorsichtig unter fortwährendem Umrühren in einen grossen Ueberschuss der Natronlösung, so bildet sich doch sofort unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas schwarzes Schwefelquecksilber. Die Darstellung eines unterschwefligs. Quecksilberoxydul-Natron's gelingt aber nach meiner Beobachtung einfach durch Eintragen von kleinen Portionen befeuchteten Calomels in die Natronlösung. Beobachtet man die Vorsicht, die sich stets bildenden kleinen Klümpchen des Quecksilberchlorür's sofort zu zerreiben, so löst sich der grösste Theil desselben auf. Der Rückstand ist, meiner früheren Angabe zufolge, metallisches Quecksilber, welches man leicht in Form kleiner Kügelchen erhalten kann. In der überschüssigen Menge des unterschwefligs. Natrons hat sich nunmehr das übrige Quecksilberchlorür — natürlich unter Zersetzung und gleichzeitiger Bildung von Chlornatrium — zu einem neuen Doppelsalz gelöst. Bekannt war, meines Wissens, bis jetzt nur ein solches des Quecksilberoxydes. Das unterschwefligsaure Quecksilberoxydul-Natron ist äusserst leicht zersetzbar, möchte daher schwerlich in eine geeignete Form behufs quantitativer Analyse zu bringen sein. Seine Eigenschaften sind auch meist nur in der Lösung zu studiren. — Alkohol fällt zuerst eine concentrirte Lösung dieses Doppelsalzes in Gestalt ölartiger Tropfen, die sich am Boden des Gefässes sammeln und zuletzt zu einer Krystallmasse erstarren.

Schon hierbei opalisirt die Flüssigkeit durch abgeschiedenes gelbes Schwefelquecksilber. Die Krystalle überziehen sich bald mit einer Schicht orangegelben HgS und schwärzen sich sehr rasch am Lichte. Die Form der Krystalle lässt sich aber deutlich beobachten, sie ist ein ziemlich stumpfes, flaches

Rhomboëder. Die Krystallplättchen sind in Drüsen vereinigt und besitzen Perlmutterglanz. Sie sind äusserst leicht in Wasser löslich — hygroscopisch —, die Lösung scheidet beim Kochen schön rothes HgS ab. Dass das Quecksilber als Oxydul vorhanden sei, lässt sich nur der Theorie nach annehmen, denn alle bezügl. Reagentien versagen bei dieser Verbindung ihren Dienst; so z. B. bildet sie mit Zinnchlorür oder Zinnoxydul-Natron zusammengebracht: Zinnsulphür. — Zu photographischem Zweck zum Tonen der Papiercopien, analog den Gold- und Silberdoppelsalzen, ist diese Lösung nicht zu gebrauchen, steht doch auch in der electro-chemischen Reihe das Quecksilber vor dem Silber, kann daher durch letzteres nicht ausgeschieden werden. —

3. Verhalten des Quecksilberjodürs gegen das Licht.

Schliesslich erlaube ich mir noch, die Aufmerksamkeit der Herrn Chemiker auf die eigenthümlichen photo-chemischen Eigenschaften des Quecksilberjodürs zu lenken. Seine bedeutende Lichtempfindlichkeit ist bekannt, jedoch nur insoweit die directe Bestrahlung in Betracht kommt. Nun gründete sich der bisherige photographische Fundamental-Versuch auf die scheinbar ausschliesslich den Silberhaloïdsalzen zukommende Eigenschaft, durch die Belichtung mittelst Linsen (im Innern der Camera obscura) ein nicht sichtbares, latentes Bild aufzunehmen, welches erst durch die geeigneten Reagentien entwickelt wird. Ich selbst bin nach manchem Versuche dazu gelangt, in dem Quecksilberjodür zum ersten Mal einen neuen Körper zu finden, welcher sich in den genannten Eigenschaften dem Jod- und Bromsilber anreiht, wenn es auch in der Lichtempfindlichkeit dieselben nicht ganz erreicht. Aber es empfängt, wie jene, im Innern der Camera ein latentes, entwicklungsfähiges Bild. Die Entwicklung bewirkt man am besten mit starker Pyrogallussäurelösung, die nur wenig Essigsäure enthält. Man stellt den Versuch einfach so an, dass eine collodionirte Platte — wozu ein silberfreies Collodium zu nehmen ist, — im Dunkelzimmer in eine Auflösung

von salpetersaurem Quecksilberoxydul, wie sonst in die Silberlösung, getaucht und nach der bestimmten Zeitdauer in der Camera exponirt wird. Es bildet sich dabei gelbes $^3/_4$ Jodquecksilber. Die Entwicklung wird durch gelindes Anhauchen befördert. Zur Aufnahme wählt man als Object am besten ein von der Sonne beschienenes Haus, die Exposition bemisst man alsdann auf eine Minute. Das Fixiren dieser eigenthümlichen Quecksilbernegativen — denn sie bestehen aus metallischem Quecksilber — ist mir bis jetzt noch nicht gelungen; alle Lösungsmittel des Jodürs lösen auch sofort das Bild mit auf, z. B. das salpeters. Quecksilberoxyd. Dieselben besitzen vorläufig überhaupt nur ein wissenschaftliches Interesse und dürfte die grosse Giftigkeit der angewandten Stoffe schon an und für sich ein Hinderniss für die practische Verwendung dieses photographischen Processes sein.

Um zu zeigen, welche Fülle interessanter Erscheinungen der scheinbar so einfache chemische Process der Zauberphotographie in sich birgt, welchem bis jetzt nur eine genaue Untersuchung mangelte, möge hier nochmals der Inhalt vorstehender Abhandlung in wenigen Worten zusammengefasst werden:

1) Ein gemischter Niederschlag von AgCl und Hg^2Cl ist gegen das Licht unempfindlich.

2) Ebenso das durch Sublimatlösung aus Silbernitrat gefällte AgCl; jedoch erlangt dasselbe seine Lichtempfindlichkeit durch einen Ueberschuss von Silbernitrat oder von Ammoniak sofort wieder.

3) Dem durch HgCl gefällten AgCl ist stets eine geringe Menge einer unlöslichen Quecksilberverbindung beigemischt.

4) Quecksilberchlorür wird, entgegen der bisherigen Annahme, durch unterschwefligs. Natron nicht in Schwefelquecksilber, sondern in metallisches Quecksilber zum Theil verwandelt, während es sich zum andern Theil auflöst.

5) Dasselbe bildet alsdann ein krystallisirbares Doppelsalz von unterschwefligs. Quecksilberoxydul-Natron.

5) Die Zauberphotographien bestehen daher aus metallischem Quecksilber und werden als solches unter Bildung von Calomel durch Sublimatlösung augenblicklich zerstört.

6) Unter den Quecksilberhaloïdsalzen, die sämmtlich durch das Licht mehr oder weniger zersetzt werden — jedoch oft sehr langsam — zeichnet sich das Quecksilberjodür durch seine besondere Eigenthümlichkeit aus, einen latenten, entwicklungsfähigen Lichteindruck empfangen zu können, und reiht es sich hiermit den Silberhaloïdsalzen an.

Das Stärkemehl und die Mehl liefernden Pflanzen der Neuen Welt.

Nach dem Spanischen bearbeitet
von Dr. Heinrich Böhnke-Reich.

Der Schrift: „La Fécula y las plantas farinacéas del Nuovo Mundo por A. Ernst“ entnehmen wir Folgendes:

Das Stärkemehl nimmt unter den zahlreichen nützlichen und kostbaren Substanzen, die der Mensch zur Erhaltung seines Lebens dem Pflanzenreiche entlehnt, ohne Zweifel den ersten Platz ein. Es bildet sich in verschiedenen Organen der Pflanze, in deren Zellen es auf eine noch nicht genau erkannte Weise entsteht, und dient derselben im Falle der Noth als Reservenahrungsmittel. Es lagert sich in allen Theilen des pflanzlichen Organismus ab, namentlich in den Wurzeln, Sprossen und Samen, in der Rinde der Bäume, dem Parenchyma und den Markstrahlen, doch nicht zu jeder Jahreszeit in gleichen Mengen.

Dazu kommt noch, dass die grössere oder geringere Ablagerung noch davon abhängt, ob die Pflanzen den Angriffen von Insecten ausgesetzt sind.

Das Stärkemehl bildet gewöhnlich kleine Kügelchen, die aber bei Pflanzen derselben Species völlig in Grösse und äusserem Ansehen gleich sind, so dass man die verschiedenen Klassen mit Hilfe eines Mikroskops bei genügender Vergrösserung unterscheiden kann. Jedes Körnchen enthält in

der Mitte oder im Innern einer Ausbuchtung einen transparenteren Kern (Nucleus), der von ungleich transparenten elliptischen oder eiförmigen Ringen umgeben ist. Diese zeigen an, dass die Stärkekörnchen aus mehreren Lagen von verschiedener Cohaesion, Dichtigkeit und Transparenz sich bilden, eine Consequenz der ungleichen Vertheilung von Wasser, das in die Verbindung eintritt. Die Grösse der Körnchen ist in den verschiedenen Pflanzenspecies verschieden und kann durch ein Mikrometer gemessen werden. Canna edulis enthält die grössesten, die wir bis jetzt kennen, in zweiter Reihe steht die Kartoffel, in dritter Sago; der Reis enthält die kleinsten bis jetzt bekannten, daher ist die Reisstärke wegen ihrer Feinheit als Schminke so brauchbar. Es sind die Stärkekörnchen ferner noch interessant in Bezug auf die Polarisation des Lichtes: sie sind doppeltbrechend (optisch zweiachsig). In chemischer Beziehung gehört die Stärke zu den Kohlenwasserstoffen und ist $= C^{12} H^{10} O^{10}$; sie wird durch Jod gebläut, ist unlöslich in kaltem Wasser und bildet, wie bekannt, mit heissem Wasser Kleister.

Das Stärkemehl bildet ein Hauptnahrungsmittel für den menschlichen Körper. Der Mensch ist ein Omnivore, ein Allesesser, seine Nahrung zerfällt in zwei Hauptklassen, in plastische und respiratorische. Zur ersten Klasse gehören Stickstoff haltige Stoffe wie Leimsubstanz, Eiweiss, pflanzlicher Käsestoff, Fleisch. Die constante Körperwärme von etwa 36° C. ist das Resultat der Verdauung Stickstoff freier, der respiratorischen Nahrungsmittel wie Cellulose, Stärkemehl, Dextrin, Zucker, Gummi u. s. w.

Durch den Speichel des Mundes wird das Stärkemehl zunächst in eine Art Zucker und Dextrin verwandelt; diese sind auch Kohlenwasserstoffe, deren Kohlenstoff mit dem Sauerstoff der Luft beim Einathmen Kohlensäure bildet, die ausgeathmet wird, der Sauerstoff und Wasserstoff wird als Wasser eliminirt durch die Thätigkeit der Lungen, der Haut und der Nieren. Die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff ist eine langsame Verbrennung, deren Wärme mittels des Blutes durch den ganzen Körper verbreitet wird.

Deshalb heissen das Stärkemehl nebst ähnlichen Stoffen auch Wärme erzeugende Nahrungsmittel. Hunger erregt ein Gefühl von Kälte, und man muss in nördlichern Gegenden mehr Nahrung zu sich nehmen als in südlichen.

In manchen Früchten vollzieht sich auch die Umwandlung des Stärkemehls in Zucker und Dextrin. Ein unreifer Apfel färbt sich mit Jodtinctur, da er Stärkemehl enthält; das ist jedoch nicht der Fall bei einem reifen Apfel, dessen süsser Geschmack schon die Verwandlung des Stärkemehls anzeigt.

Das meiste Stärkemehl geniessen wir in der Form von Brod. Das Mehl des Brodes besteht hauptsächlich aus Stärke, Leimsubstanz, Dextrin und Zucker; es besteht nach Mulder in 1000 Theilen aus Stärkemehl 644,08; Leimsubstanz und lösliches Eiweiss 127,07; Dextrin 34,21; Zucker 45,64. Durch das Mahlen wird das Mehl von der Kleie gesondert; letztere enthält nach Mulder in 1000 Theilen: Leimsubstanz und lösliches Eiweiss 162,87; Cellulose 211,63; Stärkemehl, Dextrin und Zucker 402,43; Fett 40,22; verschiedene Salze 44,73. Die Partikelchen der Leimsubstanz haben grössere Adhaesion als die Stärkemehlkörnchen, deshalb enthält das feinste Mehl mehr Stärke als ordinäres Mehl, während dieses mehr Nahrungswerth hat. Mehl an sich ist schwer zu verdauen, während es bei dem Prozess der Brodbereitung, durch Behandeln mit warmem Wasser, eine schwammige und poröse Masse bildet, die der Magen ohne Schwierigkeit überwindet.

Bei dem Mischen des Mehls mit Wasser vollzieht sich eine theilweise Umwandlung des Stärkemehls in Zucker und Dextrin, durch die zugesetzte Hefe tritt Gährung ein, bei welcher sich Alkohol und Kohlensäure bilden. Beim Backen verflüchtigen sich die beiden letztgenannten Stoffe nebst der Hälfte des eingekneteten Wassers, wodurch die Porosität des Brodes entsteht.

Ueber den Nahrungswerth verschiedener Stärke haltiger Nahrungsmittel giebt Mulder in seiner „Physiologie der Nahrungsmittel (Giessen 1859)“ eine Tabelle, auf welche wir hier nur hinweisen.

Ernst führt noch einige Etymologien der Wörter Fecula, Amidon und Amylum an. Amylum stammt vom griechischen *α-μυλος*, „nicht mit dem Mühlstein bereitet"; amylum dictum est eo quod sine mola präparatur (Plinius und Dioskorides). — Amidon ist nur eine Verstümmelung von amylum. — Fecula stammt vom lateinischen faex (Bodensatz), wie das deutsche „Satzmehl" und das griechische *κατάστατος*. — Arrow-root ist eine Verstümmelung des Guaraniwortes aru-aru, das „Mehl-Mehl" bedeutet. — Sago wird aus verschiedenen Palmen und Cicadeen, die in Ostindien wachsen, dargestellt und hat den Namen von der bekannten Darstellungsmethode.

Wenn man noch zwischen Fecula und Amidon einen Unterschied machen will, so bezeichnet das erste das Wurzelstärkemehl, das zweite das Samenstärkemehl. Doch ist das Stärkemehl in allen Theilen der Pflanze eine völlig identische Substanz.

Die Neue Welt enthält eine grosse Menge theils wildwachsender, theils cultivirter Pflanzen, die Mehl liefern und so als Nahrungsmittel dienen.

I. Pflanzen, die das Stärkemehl hauptsächlich in ihren Wurzeln, Wurzelknollen oder in unterirdischen Theilen enthalten.

1. Abronia arenaria Menz. (Nyctagineae). Neu Californien. Die Wurzel wird genossen.

2. Allium canadense L.

3. Allium reticulatum Nutt. (Liliaceae). Neu Californien. Die Zwiebeln enthalten viel Stärkemehl.

4. Alstroemeria peregrina L.

5. Alstroemeria ligtu L. (Amaryllideae). Chile. Die Wurzelhöcker dienen als Nahrungsmittel für entkräftete Personen und solche mit schwachem Magen.

6. Apios tuberosa Mönch. (Leguminosae). Canada, Virginien.

7. Arracacha xanthorriza Baner. (Umbelliferae). Columbia, Venezuela.

8. Arum esculentum L. (Aroideae). Martinique.

9. Bomarea edulis Herb. (Amaryllideae). St. Domingo, Brasilien.

10. Boussingaultia baselloides Knth. (Basellaceae). Ein in Südamerika wild wachsendes Schlinggewächs, das in Gärten cultivirt wird. Die Wurzelknollen enthalten viel Stärkemehl, das aber wegen seiner schleimigen Beschaffenheit als Nahrungsmittel wenig Werth hat.

11. Calathea Allouya Lindl. (Cannaceae). Mittelamerika, Cuba, Venezuela.

12. Calochortus luteus (Liliaceae). Californien, Utah, Arizona.

13. Camassia esculenta Lindl. (Liliaceae). Die Indianer zwischen den Rocellosa-Bergen und dem Stillen Ocean geniessen die Zwiebeln, die neben Stärkemehl eine beträchtliche Menge Zucker enthalten.

14. Canna edulis Edw. (Cannaceae). In Peru einheimisch, auf vielen Punkten der Erde cultivirt.

15. Claytonia virginica L. (Portulacaceae). Die Wurzelhöcker enthalten 21% Stärkemehl und 50% Wasser. In den Wäldern vom Neu-Schottland, Neu-Braunschweig und auf der Prinz Eduard Insel.

16. Colocasia esculenta Schott. (Aroideae). 12% Stärkemehl, 80% Wasser.

17. Cyperus esculentus L. (Cyperaceae).

18. Dioscorea alata L. und andere Species und Abarten (Dioscoreae). In Mittelamerika cultivirt, stammt wahrscheinlich aus der Alten Welt.

19. Dolichos Ahipa Wedd. (Leguminosae). Bolivia.

20. Erythronium grandiflorum Pursh (Liliaceae). Vereinigte Staaten.

21. Eulophus ambiguus Nutt. (Umbelliferae). Ziemlich verbreitet.

22. Fritillaria lanceolata Pursh (Liliaceae). Die Zwiebeln der Liliaceae und Amaryllideae enthalten gewöhnlich viel Stärkemehl.

23. Heloscidium californicum Hook. Arn. (Umbelliferae). Oregon. Die Wurzelhöcker werden wie Kartoffeln benutzt.

24. Ipomoea leptophylla Frem. (Convolvulaceae). Die Indianer der nördlichen Gegenden der Vereinigten Staaten geniessen die gerösteten Wurzeln.

25. Ipomoea macrorrhiza Michr. (Convolvulaceae). Georgia, Florida. Nuttal berichtet, dass die Wurzel viel Stärkemehl enthält und trotz ihres purgirenden Harzes als Nahrungsmittel dient.

26. Jatropha urens var. herbacea Müll. Arg. (Euphorbiaceae). Mexiko, südlicher Theil der Vereinigten Staaten. Die Wurzelknollen werden geröstet.

27. Lewisca rediviva Pursh (Ficoideae). Californien. Die Wurzel ist so nahrhaft, dass 30 g. zur Stillung des Hungers genügen.

28. Lilium canadense L. (Liliaceae). Canada und die benachbarten Landstriche.

29. Lupinus littoralis Dougl. (Leguminosae). Fluss Columbia.

30. Lycoperdon solidum. Virginia, Carolina, Kansas und andere Striche der Vereinigten Staaten. Ein Pilzgebilde, das sich an den Wurzeln verschiedener Bäume bildet und kugelig bisweilen Kopfgrösse erlangt. Der vulgäre Name ist Tuckahoo und „Indianerkopf.“ Nach Booth und Morfit ist die chemische Zusammensetzung: Stickstoff haltige Substanz 4,09; Mineralbestandtheile 1,61; Stärkemehl 81,80; Wasser 12,50. Kein anderes vegetabilisches Product enthält so viel Stärkemehl. Der Pilz wurde zuerst von Clayton beschrieben, dann von Schweinitz als Sclerotium cocos und von Torrey als Sclerotium giganteum. Er sollte einen besonderen Stoff enthalten, der Sclerotin genannt wurde, den aber Braconnot für Pektin erklärt. Fries beschreibt den Tuckahoo als Pachyma cocos. Endlich Berkeley behauptet, es sei kein Pilz, sondern eine Transformation von eigenthümlich verwirrten Wurzeln.

31. Manihot utilissima Pohl. (Euphorbiaceae). Die Yuca wird in dem ganzen Mittelamerika, vorzüglich in Brasilien, in verschiedenen Varietäten cultivirt, hauptsächlich in der deutschen Colonie Blumenau. Die Zusammensetzung der süssen Yuca in 100 Theilen ist: 16,51 Stärkemehl; 60,06 Wasser; 22,25 Cellulose; 1,18 Aschenbestandtheile. Die Zusammensetzung der bittern Yuca ist: 13,63 Stärkemehl; 61,70 Wasser; 23,49 Cellulose; 1,18 Aschenbestandtheile.

32. Maranta arundinacea L. (Cannaceae). Mittelamerika, Cuba, Guayana, Brasilien. Zusammensetzung: 20,78 % Stärkemehl; 68,52 Wasser; 9,48 Cellulose; 1,22 Aschenbestandtheile.

33. Melloca tuberosa Lindl. (Ullucus tuberosus Loz., Basella tuberosa Knth.) und Melloca peruviana Moquin. (Basellaceae). In den Anden von Bolivia, Peru, Columbia. Die Wurzelknollen sind nicht gerade nahrhaft, stehen aber in dem Ruf, die Fruchtbarkeit der Frauen zu befördern.

34. Nelumbo nucifera Caspary. (Nympheaceae). Nordamerika bis zum 44°, Jamaika. Die Wurzeln enthalten viel Stärkemehl und werden von den Indianern geröstet. Aus denselben mit dem Samen der Pflanze gemischt bereiten die Eingebornen von Californien eine Art Brod.

35. Oxalis tuberosa Mol. (Oxalideae). In der Andenregion von Chile bis Mexiko cultivirt. Ebenso O. crassicaulis Zucc., O. tetraphylla Cav., O. esculenta Hort. Berol., O. conorrhiza Jacq. etc.

36. Parhyrrhizus angulatus Rich. (Leguminosae). Antillen und Südamerika. Stärkemehlgehalt 9 %.

37. Peucedanum ambiguum Nutt. (Umbelliferae). Canada, Oregon. Unschmackhaft.

38. Phaca aboriginum Hook. (Leguminosae). Vereinigte Staaten.

39. Phrynium dichotomum Roxb. (Cannaceae). Martinique und die andern Antillen.

40. Polygonum viviparum L. (Polygonaceae). Canada.

41. Polymnia edulis Wedd. (Compositae). Bolivia. Die essbaren Wurzeln der Compositen enthalten kein Stärkemehl, sondern das diesem nahe stehende Inulin. Z. B. Topinambur (Helianthus tuberosus L.) enthält: 14,8 % Zucker; 76,6 Wasser; 2,4 Inulin. Die Wurzelhöcker von Dahlia variabilis Desf. enthalten beträchtliche Mengen Inulin und dienen verschiedenen Stämmen der Eingebornen von Mexiko als Nahrung.

42. Psoralea esculenta Pursh u. a. Species. (Leguminosae). Vereinigte Staaten. Führt die vulgären Namen „Prairiekartoffel, Brodwurzel, Indianerrübe.“ Die Wurzel wird besonders von den Sioux-Indianern genossen, welche dieselbe tip-sin-nah nennen. Sie hat die Gestalt eines Hühnereies und ihr Mehl enthält nach Payen 81,8 Stärkemehl, Cellulose und Fett und schmeckt süss und angenehm.

43. Pteris aquilina L. (Filices). Nordamerika. Die Rhizome enthalten Stärkemehl und dienen im Falle der Noth als Nahrung.

44. Sagittaria variabilis Engelm. (Alismaceae). Vereinigte Staaten. Vulgärname „Sumpfkartoffel.“ Die eiförmigen Wurzelknollen bilden ein Hauptnahrungsmittel der Indianer. Sie schmecken roh bitter, gekocht angenehm süss. Die Farbe ist hellgelb mit vier schwarzen Streifen.

45. Scirpus lacustris L. (Cyperaceae). Bergige Gegenden von Missouri. Die Wurzeln geben ein weisses, süsses und nahrhaftes Mehl, das zur Brodbereitung dient.

46. Sechium edule Sw. (Cucurbitaceae). Mexiko, Westindien, Südamerika. Die Wurzel der Chayota enthält 20 bis 25 % Stärkemehl.

47. Solanum tuberosum L. (Solaneae). Die Kartoffel ist das werthvollste Geschenk, das die Alte Welt der Neuen verdankt. Unger giebt an, dass die Pflanze noch in den Küstenstrichen von Chile und den benachbarten Inseln vorkommt, doch Ernst glaubt, dass hier nur Solanum maglia wächst, die mit der Kartoffel so grosse Aehnlichkeit

hat, dass Pöppig sie als Abart bezeichnet. Nach Claudio Hay ist Chile das wahre Vaterland dieses werthvollen Gewächses, wo die Kartoffel noch an vielen Orten wild wächst: an schwer zugänglichen Stellen der Cordilleren, auf Juan Fernandez, in Araukanien, wo eine Bergkette Poñis heisst, die araukanische Bezeichnung für „Kartoffel." De Candolle giebt auch zu, dass das Vaterland der Kartoffel Chile sei, er glaubt aber nicht, dass all die zahlreichen Abarten, die in andern Theilen von Amerika cultivirt werden, gerade von Solanum tuberosum abstammen.

48. Spondias spec. (Terebinthaceae). Brasilien.

49. Tropaeolum tuberosum R. et P. (Tropeoleae). Peru. Die mehlreichen Wurzeln schmecken wie Eigelb.

50. Typha angustifolia L. (Typhaceae). Das tropische und gemässigte Amerika.

51. Valeriana edulis Nutt. (Valerianeae). Im Nordosten der Vereinigten Staaten. Die Indianer nennen die Pflanze „Tabakwurzel" wegen des im frischen Zustande unangenehmen Geschmackes und Geruchs. Gekocht bildet die Wurzel eine ebenso nahrhafte als schmackhafte Speise. Die Wurzelknollen von Valeriana scandens dienen im Nothfall auch als Nahrung.

52. Als Nahrungsmittel dienen auch die Zwiebeln von Tecophylaea violaeflora Bert. und Boterbe bulbosa Phil. (Irideae). Chile. Sie enthalten jedoch nur wenig oder kein Stärkemehl.

II. Pflanzen, die das Stärkemehl in Schösslingen oder Stämmen enthalten.

53. Ammobroma Sonorae Torr. (Lenoaceae). Wüste Gegenden um den Golf von Californien. Wächst an trocknen Orten als Parasit an den Wurzeln und Stämmen von Algarobia glandulosa. Die Schösslinge werden über 1 Meter lang, 2 bis 4 Centimeter stark und dringen so in den Sand ein, dass nur die Spitze mit der Blüthe sichtbar bleibt. Sie sind der geniessbare Theil und haben den Geschmack der Bataten.

54. Dioscorea bulbifera L. (Dioscoreae). Mittelamerika. Nach Peckolt enthalten die Schösslinge 18 % Stärkemehl und 74 Wasser.

55. Mauritia flexuosa L. (Palmae). Guayana, Brasilien.

56. Zamia muricata Willd. (Cicadeae). Venezuela. — Cycas revoluta L. wird an manchen Orten in Amerika cultivirt und wird dort Sagopalme genannt; die echte Sagopalme ist in Ostindien heimisch.

III. Pflanzen, die das Stärkemehl in ihren Früchten und Samen enthalten.

57. Aesculus californica Nutt. (Sapindaceae). Californien. Das Pulver der Früchte wird in viel Wasser gewaschen, verliert dadurch seinen bittern Geschmack und dient dann zur Bereitung von Brod.

58. Algarobia glandulosa Bth. (Leguminosae). Osten der Vereinigten Staaten.

59. Arachis hypogaea L. (Leguminosae). Mittelamerika und gemässigte Zone von Amerika. Enthält viel Oel und etwas Stärkemehl.

60. Araucaria brasiliana Lamb. (Coniferae). Brasilien. Nach Peckolt 28 % Stärkemehl.

61. Araucaria imbricata Pav. (Coniferae). Süd-Chile.

62. Artocarpus incisa L. fil. (Artocarpeae). Die Brodfrucht wurde von den Inseln des Stillen Oceans im Januar 1793 durch Captain Bligh nach Amerika gebracht, 150 Stämmchen, von denen alle Exemplare der Neuen Welt abstammen. Die Frucht von Artocarpus integrifolia L. fil. hat weniger Werth als die von A. incisa.

63. Avena fatua L. (Gramineae). Californien. Die Körner werden ebenso angewandt, wie die von A. sativa L., in den Vereinigten Staaten viel angebaut. Die Ernte ergab 1870 auf 8,792,395 Acker Land 247,277,000 Bushel im Werthe von 107,136,710 Dollar.

64. Brosimum Alicastrum Sw. (Artocarpeae). Antillen, Venezuela. Die gerösteten Früchte haben den Geschmack der Kastanien. In Jamaika werden sie „Brodnüsse“ genannt.

65. Cajanus indicus Sp. (Leguminosae). Einheimisch in Ostindien, in ganz Amerika cultivirt.

66. Canavalia ensiformis DC. (Leguminosae). Westindien, Venezuela. Die frischen Samen sind essbar, ebenso die von Leucaena glauca Benth. und Bauhinia multinervia Kth.

67. Carpotroche spec. (Bixaceae). Brasilien. Die Samen enthalten einen Stärkemehl haltigen Fruchtbrei.

68. Castanea pumila Mill. (Cupuliferae). Vereinigte Staaten. Die Früchte ähneln den spanischen Kastanien, sind jedoch kleiner.

69. Chenopodium Luinoa L. (Chenopodiaceae). Andenregion.

70. Cicer arietinum L. (Leguminosae). Ganz Amerika.

71. Cupania tomentosa Sw. (Sapindaceae). Antillen. Essbare Samen.

72. Dolichos Lablab L., D. sphaerospermus DC., D. tuberosus Lam., D. sesquipedalis L. u. a. Species (Leguminosae). Ganz Amerika.

73. Ericoma cuspidata Nutt. (Gramineae). Nevada, Arizona, Neu-Mexiko. Enthält kleine schwarze Körner, die ein gutes, besonders von dem Zuni-Indianern benutztes Mehl geben.

74. Ervum lens L. (Leguminosae). Vereinigte Staaten, Venezuela. Enthält 37,3 % Legumin und 32,8 Stärkemehl.

75. Fagopyrum esculentum Mönch. (Polygonaceae). Einheimisch in Centralasien, in der ganzen Welt cultivirt. Die Vereinigten Staaten lieferten 1870: 9,841,500 Bushel auf 536,992 Acker Land im Werthe von 7,725,044 Dollar. Deutsch Buchweizen, englisch buckwheat,

französisch blé sarrasin, spanisch alforfon, trigo sarraceno, trigo negro.

76. Hordeum vulgare L., H. hexastichon L., H. distichon L. (Gramineae). In die Neue Welt eingeführt und viel cultivirt. Die Colonie Tovar und die Vereinigten Staaten lieferten 1870: 26,295,400 Bushel auf 1,108,924 Acker Land im Werthe von 22,244,584 Dollar.

77. Inga Chiga (Leguminosae). Orinoko. Noch nicht beschriebene Pflanze, deren Samen ein röthliches Mehl geben.

78. Juniperus occidentalis (Coniferae). Arizona, Neu-Mexiko. Aus den Früchten bereiten die Indianer eine Art Brod, das enthält: Wasser 14,34; Stickstoff haltige Substanz 5,69; Stärkemehl 17,87; Zucker 10,66; Cellulose, Gummi, Oel 47,58; Aschenbestandtheile 3,86.

79. Lathyrus magellanicus Lam. (Leguminosae). Chile.

80. Mangifera indica L. (Terebinthaceae). Die Cotyledonen der Samen enthalten viel Stärkemehl und bilden deshalb einen Handelsartikel in Martinique und Réunion. Das Stammland ist Ceylon. Nach Jamaika kamen die ersten Mangos 1772, nach Cayenne Anfang dieses Jahrhunderts, nach Brasilien schon etwas früher.

81. Melicocca bijuga L. (Sapindaceae). Der Reisende Jacquin bemerkt, dass schon im vorigen Jahrhundert die wie Kastanien gerösteten Früchte in Curaçao als Nahrung dienten.

82. Mirabilis Jalapa L. (Nyctagineae). In ganz Amerika. Giebt einen Kohl mit 9 % Stärkemehl, in Brasilien als Purganz gebraucht. Die Samen enthalten bei weitem mehr Stärkemehl.

83. Musa paradisiaca L., M. sapientum L. u. a. Species. (Musaceae). Die Bananen in ihren verschiedenen Formen sind die werthvollsten Vegetabilien der Neuen Welt. Stammland ist Asien.

84. Oryza latifolia Desv. (Gramineae). Eine Reisart, die hauptsächlich im Süden der Vereinigten Staaten und

in Südamerika cultivirt wird. Eine andere Art O. montana Lour. wächst auf Höhen, braucht keine Bewässerung und könnte mit guten Resultaten angebaut werden.

85. Pachira aquatica Aubl., P. insignis Sw. (Bombaceae). Mit Kastanien ähnlichen Früchten; das Stärkemehl ist weiss mit einem Stich ins Grüne und Rothe.

86. Panicum miliaceum L. (Gramineae). Stammt aus Centralasien; in den Vereinigten Staaten nicht in grosser Ausdehnung angebaut. Einige andere Arten in den Wäldern Amerikas produciren auch Stärkemehl haltige Samen.

87. Phaseolus vulgaris L., Ph. compressus DC., Ph. oblongus Sav., Ph. haematocarpus Sav., Ph. lunatus L. u. a. Arten. (Leguminosae). In ganz Amerika cultivirt. In Chile Ph. Pallar Mol., in Mexiko Ph. Hernandezii Sav.

88. Pisum sativum L. (Leguminosae). In ganz Amerika cultivirt, doch für den Consum nicht ausreichend.

89. Quercus agrifolia N., Q. oblongifolia Torr., Q. lobata N. u. a. Species. (Cupuliferae). Mexiko und Vereinigte Staaten. Aus den gerösteten Früchten und deren Stärkemehl bereiten die Indianer eine Art Brod.

90. Sapindus marginatus W. (Sapindaceae). Alaska. Die Indianer bereiten aus den Samen eine Art Brod, das einen unangenehmen Geschmack hat und besteht aus: Wasser 18,16; Stickstoff haltige Substanz 14,44; Stärkemehl 12,10; Zucker 14,71; Cellulose, Gummi, Oel etc. 36,98; Aschenbestandtheile 3,61. Sapindus saponaria L. enthält in dem gelatinösen Fruchtbrei eine giftige Substanz, Saponin, während S. fruticosus Roxb. auf den Molukken und S. esculentus St. Hil. in Brasilien sehr wohlschmeckende Früchte liefern.

91. Secale cereale L. (Gramineae). Stammland Asien; auf der ganzen Erde cultivirt. Die Vereinigten Staaten lieferten 1870: 15,473,000 Bushel auf 1,176,137 Acker Land im Werthe von 12,612,605 Dollar.

92. Sloanea dentata L. (Tiliaceae). Westamerika. Mit den Kastanien ähnlichen, Stärkemehl enthaltenden Früchten.

93. Sorghum vulgare Pers. u. a. Species. (Gramineae). Stammland die Alte Welt; in verschiedenen Gebieten Amerikas cultivirt, z. B. in Vereinigten Staaten, Jamaika, Venezuela.

94. Strombocarpus pubescens Torr. (Leguminosae). Vereinigte Staaten unter dem Namen „Schraubenbohne."

95. Triticum vulgare Vill. (Gramineae). In grosser Menge in der gemässigten Zone Amerikas cultivirt. Die Vereinigten Staaten producirten 1870: 235,884,700 Bushel auf 18,992,591 Acker Land im Werthe von 245,865,045 Dollar.

96. Victoria regia Ldl. (Nympheaceae). Westamerika. In Parana „Wassermais" genannt, weil die Früchte schneeweisses Stärkemehl geben. Das daraus gewonnene Mehl ist besser als Maismehl, wird sogar dem Weizenmehl vorgezogen.

97. Zamia Chigua Seem. (Cicadeae). Isthmus von Panama. Die mehligen Samen dienen zur Brodbereitung.

98. Zea Mays L. und

99. Zea caragua Mol. nebst zahlreichen Varietäten. (Gramineae). Der Mais ist die wichtigste Mehl liefernde Pflanze der Neuen Welt und ist schon lange dort bekannt. Perez d'Andrada fand ihn 1517 schon vor. Die Vereinigten Staaten lieferten 1870: 1,094,255,000 Bushel auf 38,646,977 Acker Land im Werthe von 601,839,030 Dollar.

100. Zizania aquatica L. (Gramineae). Wasserpflanze im Gebiet des Mississippi und Obern Sees. Die Samen sind dunkler wie der Reis von Carolina, aber viel nahrhafter.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat.

II.

Vergleichende Untersuchungen über das Saponin der Wurzel von Gypsophila Struthium, der Wurzel von Saponaria officinalis, der Quillajarinde und der reifen Samen von Agrostemma Githago.

Von Mag. pharm. Johann Christophsohn.*)

Bevor noch das Saponin entdeckt war, hatten saponinhaltige Pflanzen bereits in der Technik und Medicin Verwendung gefunden.

Die levantische Seifenwurzel ist nach Bussy**) seit langer Zeit in Persien und im Orient zum Waschen der Cachemir-Shawls benutzt worden.

Le Beuf***) führt an, dass die Quillajarinde und die Rinde von Monnina polystachya gleichfalls seit langer Zeit in Peru statt der Seife zum Reinigen von Stoffen angewendet worden sind; auch soll wie genannter Autor mittheilt, letztere Rinde von Aerzten gegen die Ruhr verordnet worden sein. Dass saponinhaltige Pflanzentheile, wie die Wurzeln der Saponaria officinalis, der Gypsophila Struthium, die Quillajarinde etc., auch noch jetzt vielfach als Surrogat der Seife benutzt werden, ist allbekannt. Die wässrigen Decocte dieser Körper besitzen die Eigenschaft, beim Schütteln stark zu schäumen und Körper, die sonst in Wasser schwer löslich sind, emulsionsartig zu vertheilen. Dass die wässrigen Decocte diese Eigenschaft wesentlich dem Saponin verdanken, geht aus den Versuchen von le Beuf hervor, der mit Hilfe einer Saponinlösung Fette, Harze, fette und ätherische Oele in Wasser durch Schütteln zu einer Art Emulsion vertheilen

*) Vom Verf. besorgter Auszug aus der Inaugural-Dissertation gleichen Titels. Dorpat 1874.

**) Bussy: Annal. de chim. et de phys. T. 51. (2 Sér.) pag. 390.

***) Le Beuf: Compt. rend. XXXI. pag. 652.

konnte, welche sich lange unverändert hielt. Schrader*) gebührt das Verdienst als Entdecker des Saponins genannt zu werden; er gewann es aus der Wurzel von Saponaria officinalis.

Bei einer Analyse der levantischen Seifenwurzel, von Gypsophila Struthium abstammend, gewann Bley**) einen Kratzstoff, für welchen er den Namen Struthiin vorschlug. Diese Entdeckung veranlasste ihn einige vergleichende Versuche mit dem von Schrader entdeckten Saponin und dem von Gehlen***) 1804 in der Senegawurzel aufgefundenen Kratzstoff Senegin anzustellen, deren Ergebnisse folgende waren: dem Saponin näherte sich das Struthiin durch seine Unlöslichkeit in starkem Weingeist und seine leichte Löslichkeit im Wasser, sowie durch die Eigenschaft, kein Metallsalz, wie er meinte, selbst essigsaures Blei nicht zu fällen. Durch seinen schärferen Geschmack unterscheide es sich von dem Saponin, nähere sich aber durch diese Eigenschaft dem Senegin. Von letzterem wäre es durch seine Löslichkeit im Wasser und Unlöslichkeit in starkem Alkohol differirend, gegen welche Lösungsmittel das Senegin sich umgekehrt verhielt.

Später kam Bley, nachdem er das Struthiin durch Darstellen und Zerlegen der Bleiverbindung mittelst Schwefelwasserstoff gereinigt hatte, durch Vergleich mit dem auf gleiche Weise gereinigten Saponin, zu der Ansicht, dass Saponin und Struthiin identisch seien.

Im Laufe der Zeit hat man auch in anderen Pflanzen der Sileneen Saponin aufgefunden.

Von dem bis jetzt dargestellten Saponin ist das aus der Wurzel von Gypsophila Struthium, der Wurzel von Saponaria officinal. und den Samen von Agrostemma Githago gewonnene am besten studirt worden.

Das in den Handel kommende Saponin ist gewöhnlich nicht rein. Elementaranalysen, die ich mit zwei, dem äusse-

*) Schrader: Gehlen. allg. Journ. d. Chem. Bd. 8. pag. 438.

**) Bley: Annal. pharm. Bd. 4. pag. 283. N. Tromsdorff. Bd. 24. I. pag. 102.

***) Gehlen: Berl. Jahrb. 1804. pag. 112.

ren Ansehen nach recht guten Präparaten anstellte, stimmten nicht überein. Das eine Präparat gab 48,3 % C., das andere noch weniger. Gewöhnlich ist auch nicht angegeben, aus welchem Material das Saponin bereitet wurde; höchstwahrscheinlich gewinnt man das Saponin in den chemischen Fabriken aus der Quillajarinde, da irrthümlicher Weise dieses Material als am geeignetsten zur Darstellung des Saponins in Vorschlag gebracht ist.

Wenn auch einige Eigenschaften der in den Lehrbüchern unter „Saponin" aufgeführten Körper übereinstimmen, so die Spaltung beim Kochen mit verdünnten Säuren in Sapogenin und Kohlehydrat, das Verhalten zu Aetzbaryt und basisch essigsaurem Blei, die leichte Löslichkeit in Wasser und die schwerere Löslichkeit in Alkohol, endlich die giftige Wirkung, welche alle Saponine auf den thierischen Organismus äussern, so war hierdurch meiner Ansicht nach die Identität dieser Körper nicht ausser Zweifel gestellt.

Als wesentlich hemmender Factor zur Annahme der Identität trat hier der Mangel an übereinstimmenden Resultaten bei der Ermittelung der elementaren Zusammensetzung und die von Pelikan beobachtete ungleiche Wirkungsintensität jener Körper auf. Dieser Mangel konnte der Unreinheit des zu den Elementaranalysen etc. benutzten Materials zugeschrieben werden; liess sich dieses nicht feststellen, so musste die Annahme der Identität des aus verschiedenem Material gewonnenen Saponins aufgegeben werden. — Zweck meiner Arbeit ist es, das Saponin der Wurzel von Saponaria officinalis der Wurzel von Gypsophila Struthium, der Quillajarinde und der Samen von Agrostemma Githago, einer eingehenden Forschung zu unterziehen und festzustellen, ob die Saponine dieser Droguen identisch sind oder wodurch sie sich unterscheiden.

Ueber die quantitative Bestimmung des Saponins hat die Literatur nur Weniges aufzuweisen. Haben auch Bley und Bussy Analysen der levantischen Seifenwurzel ausgeführt, so haben dieselben doch wenig Werth, da der von ihnen gefundene Gehalt an Saponin durchaus in keinem Verhältniss

zu dem wirklichen steht. In den von mir zur Arbeit verwandten Droguen habe ich daher das Saponin quantitativ bestimmt und zu dem Zweck mich zweier verschiedener Methoden bedient, die gut stimmende Resultate lieferten.

Bevor ich an die Mittheilung der Resultate meiner Arbeit gehe, will ich noch einiger älterer Darstellungs- und Spaltungsversuche des Saponins gedenken.

Wie schon erwähnt wurde, gewann Schrader das Saponin aus der rad. Saponar. rubr. Seine Darstellungsmethode bestand darin, dass er das wässrige Extract mit Wasser erschöpfte. Buchholz*) erhielt bei einer Analyse der rad. Saponar. rbr. durch Auskochen der Wurzel mit Alkohol, 34 % Extract, das in wässriger Lösung beim Schütteln schäumte und in Folge dieser Eigenschaft „Saponin" genannt wurde. Buchholz hatte aber kein reines Saponin erhalten, sondern alle in Alkohol löslichen Stoffe der Seifenwurzel. Auch Schrader hatte kein reines Saponin vor sich, denn es war, wie leicht zu beweisen ist, unmöglich, nach seiner Methode dasselbe darzustellen. Erst Overbeck**) gelang es, etwas reineres, aber durchaus kein mustergiltiges Saponin abzuscheiden. Das von Letzterem zur Darstellung des Saponins eingehaltene Verfahren war folgendes: Seifenwurzel wurde mit Alkohol von 80 % Tr. ausgekocht, durch mehrmaliges Behandeln der aus der alkoholischen Lösung nach dem Erkalten ausgefallenen weissen Flocken mit Aether wurde das Saponin von Fett befreit und zur letzten Reinigung in weingeistiger Lösung durch Thierkohle entfärbt. Seine mit chromsaurem Blei ausgeführten Elementaranalysen ergaben im Mittel 46,82 % C. 7,29 % H 45,89 % O.

Durch Behandeln einer wässrigen Saponinlösung mit verdünnter Schwefelsäure bei Siedetemperatur erhielt Overbeck einen gelatinösen Körper, für den er den Namen Saporetin vorschlug. Aus der vom Saporetin abfiltrirten Flüssigkeit stellte er nach dem Entfernen der Schwefelsäure durch Baryt,

*) Buchholz: Taschenbuch. 1811. pag. 33.

**) A. Overbeck: N. Br. Archiv. Bd. 77. pag. 134.

beim Verdunsten einen süss schmeckenden Syrup dar, aus dem sich Krystalle von Traubenzucker ausschieden. In Folge dieser Resultate nahm er eine Spaltung des Saponins der rad. Saponar. rbr. in Saporetin und Traubenzucker an.

Die levantische Seifenwurzel hat recht eingehende Untersuchungen erfahren. Bley und Bussy gewannen das Saponin, nach dem Befreien der zerkleinerten Wurzel mittelst Aether von Harz und Talg, durch darauf folgendes Auskochen des Rückstandes mit Weingeist und Sammeln der beim Erkalten sich ausscheidenden Flocken. Bley reinigt das Saponin nach der von Berzelius in Vorschlag gebrachten Methode, durch Darstellen der Bleiverbindung und Zerlegen derselben durch Schwefelwasserstoff. Bussy reinigte das Saponin durch wiederholtes Auflösen in siedendem Alkohol und Sammeln des beim Erkalten sich ausscheidenden Niederschlages; diese Operation wiederholte er so lange, bis das Saponin weiss war. Bussy benutzte die Bleiverbindung des Saponins zu einer Elementaranalyse, die folgende Zusammensetzung desselben ergab: C 51,0 % H 7,4 % O 41,6 %.

Rochleder und Schwarz*) stellten das Saponin dar, indem sie die zerschnittene Wurzel der Gypsophila Struthium mit Weingeist von 0,824 sp. Gew. auskochten. Die siedend heiss filtrirte Lösung hatte nach 24stündigem Stehen an einem kühlen Orte einen weissen Absatz von Saponin gebildet, welcher auf einem Filter gesammelt und mit Aether gut ausgewaschen wurde. Das auf diese Weise gewonnene Saponin enthielt 3,24 % Asche und ergab bei 100° C. getrocknet als Mittelzahl dreier Analysen: C 52,54 % H 7,23 % O 40,23 %.

Beim Kochen einer wässrigen Saponinlösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure schieden sich Flocken aus, die weiss oder schwach gelblich gefärbt und gelatinös waren. Durch Lösen in siedender Essigsäure und Sammeln der nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeschiedenen weissen Flocken,

*) Rochleder und Schwarz: Wien. Akad. Berichte. Bd. 11. pag. 335. (1854.)

wurde der Körper gereinigt. Rochleder und Schwarz hielten ihn für identisch mit der Chinovasäure, sie nahmen hiernach eine Spaltung des Saponins in Chinovasäure und Kohlehydrat nach folgender Formelgleichung an:

$$C^{24} H^{20} O^{14} = C^{12} H^{9} O^{3} + C^{12} H^{11} O^{11}$$

Saponin. Chinovasäure. Kohlehydrat.

Angeregt durch die Arbeit von Bolley, der nachwies, dass in den Analysen des Saponins keine Uebereinstimmung herrschte, setzten Rochleder und Schwarz ihre Forschungen über das Saponin der levantischen Seifenwurzel fort. Sie reinigten dasselbe durch zweimaliges Auflösen in siedendem Weingeist von 40° B, sammelten das beim Erkalten ausgeschiedene Saponin und lösten es in einer grossen Menge Weingeist. Diese Lösung wurde mit etwas wasserfreiem Weingeist und dann mit einem Gemisch von Alkohol und Aether versetzt und hierdurch das Saponin gefällt.

0,4065 g. Saponin, bei 110° C. im Vacuo getrocknet, gaben 0,769 g. Kohlensäure und 0,271 g. Wasser, 0,4615 g. hinterliessen 0,014 g. feuerbeständigen Rückstand, d. h. nach Abzug der Asche auf 100 Theile berechnet: C 52,20 H 7,64 O 39,16.

Payr,*) der die Untersuchungen von Rochleder und Schwarz fortsetzte, reinigte das Saponin durch Zerlegen von in Wasser suspendirtem Saponinbaryt mittelst Kohlensäure und Ausfällen des Saponins mit ätherhaltigem Alkohol. Der entstandene Niederschlag enthielt 4,33 % Asche und gab bei 110° C. getrocknet als Mittel zweier Analysen 52,775 % C 7,445 % H 39,770 % O. Eine andere Menge Saponin, das von Payr gleichfalls durch Zerlegen der Barytverbindung gereinigt hatte, gab 5,61 % Asche und bei der Elementaranalyse C 53,14 %, H 7,52 %, O 39,34 %. Rochleder und von Payr benutzten letzteres Saponin zu Spaltungsversuchen. Zu dem Zweck wurde das Saponin in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und in einer Atmosphäre von Kohlensäure

*) Fr. Rochleder und v. Payr. Wien. Acad. Ber. Bd. 45. II. pag. 7. (1862.)

gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung von den ausgeschiedenen gelatinösen Flocken abfiltrirt, die mit Wasser gewaschenen Flocken in wasserfreiem Weingeist gelöst und durch die siedende Lösung Salzsäuregas geleitet. Nach mehrstündiger Einwirkung setzten sich aus der braun gewordenen Flüssigkeit weisse Krystalle ab. Diese Krystalle betrachten Rochleder und von Payr als das Product der vollkommenen Spaltung des Saponins und nehmen hiernach eine Zerlegung des letzteren in Sapogenin und Zucker an.

Bolley, *) der die Resultate der von Bussy, Fremy, **) Overbeck, Rochleder und Schwarz ausgeführten Analysen mit seinen Analysen verglich und zugleich zeigte, dass keine Uebereinstimmung in allen diesen Analysen vorhanden sei, gewann das Saponin zu seinen Analysen aus der levantischen Seifenwurzel nach der von Bussy angegebenen Darstellungsmethode. Die Resultate seiner Analysen waren folgende:

I. 0,329 g. Saponin gaben 0,588 g. Kohlensäure und 0,204 g. Wasser.

II. 0,313 g. Saponin gaben 0,557 g. Kohlensäure und 0,190 g. Wasser.

In Procenten

I.	II.
O 48,64	C 48,52
H 6,82	H 6,67
O 44,54	O 44,81
100,00	100,00.

Auch Bolley nimmt eine Spaltung des Saponins durch verdünnte Schwefelsäure in Sapogenin und Zucker an. Das Saponin der Quillajarinde wurde 1828 von Boutron Charlard ***) bei einer Analyse derselben entdeckt. Er stellte

*) Bolley: Annal. der Pharmacie. Bd. 90. pag. 211.

**) Fremy: Annal. de chim. et de phys. T. 58. pag. 101.

***) Henry und Boutron Charlard: Journ. de pharm. Bd. 14. pag. 249.

es dar durch Auskochen des wässrigen Extractes mit Alkohol, Sammeln der beim Erkalten sich ausscheidenden Flocken und Entfärben derselben aus alkoholischer Lösung durch Thierkohle.

Le Beuf erschöpfte die gepulverte Quillajarinde mit siedendem Alkohol und reinigte die nach dem Erkalten ausgeschiedenen gelben Flocken durch wiederholtes Auflösen in siedendem Alkohol. Elementaranalysen sind mit dem Saponin der Quillajarinde nicht ausgeführt worden.

1831 entdeckte Scharling*) bei einer Analyse der Kornradesamen einen eigenthümlichen Körper, den er Githagin nannte und dessen Gewinnung und Eigenschaften er 1849 eingehender behandelt. Zur Darstellung desselben schlug er folgendes Verfahren ein:

Die gepulverten und getrockneten Samen wurden, nachdem sie zuvor durch Aether von fettem Oel befreit waren, mit Alkohol von 84 % Tr. wiederholt ausgekocht. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurde der Rückstand mit siedendem Alkohol von 92 % Tr. erschöpft. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Körper wurde in Wasser gelöst, mit neutraler essigsaurer Bleilösung gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Bleiessig gefällt. Der nun entstandene Niederschlag wurde gesammelt, gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem von Schwefelblei getrennten und eingeengten Filtrate wurde das Githagin durch Alkohol herausgefällt. Eine andere Darstellungsmethode bestand darin, dass das weingeistige Extract der Kornradesamen in Wasser gelöst und filtrirt wurde. Das Filtrat wurde mit gebrannter Magnesia gekocht, die Lösung abfiltrirt, bis zur Syrupconsistenz verdunstet und mit Alkohol ausgefällt. Das so erhaltene Githagin wurde in siedendem Weingeist von 93 % Tr. aufgelöst und das beim Erkalten ausgeschiedene Githagin gesammelt. So dargestellt war das Githagin stets magnesiahaltig.

---

*) Scharling: Ann. Pharm. Bd. 74. pag. 351. (1850.)

Ein ähnliches Resultat erhielt Scharling, als er den wässrigen Auszug der Kornradesamen mit Kupfervitriol fällte, das Filtrat durch Hydrothion zerlegte, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt digerirte, die gebildeten Barytsalze durch Weingeist fällte, durch Abfiltriren entfernte und das Filtrat stark verdunstete oder den eingetrockneten Rückstand mit Weingeist von 93 % Tr. auskochte und das beim Erkalten ausgeschiedene Githagin sammelte. So enthielt das Githagin aber immer noch Baryt. —

Crawfurd*) änderte die von Scharling angegebene Darstellungsmethode dahin ab, dass er das Samenpulver mit warmen wässrigen Weingeist digerirte, den Auszug bis zum Syrup verdunstete, mit Holzkohle mengte und nun völlig eintrocknete. Dem Rückstand wurde durch Auskochen mit Weingeist das Githagin entzogen, welches er durch wiederholtes Auflösen in siedendem Weingeist reinigte; 0,293 g. bei 110° C. getrocknetes Githagin gaben Crawfurd bei der Elementaranalyse 0,545 g. Kohlensäure und 0,196 g. Wasser = C 50,72 %, H 7,44 %, O 41,84 %. Crawfurd erklärt das Githagin für identisch mit dem Saponin, welcher Ansicht Nathanson**) entgegen tritt, der das Githagin nach derselben Methode wie Crawfurd darstellte, mit dem Unterschiede, dass er das weingeistige Extract nicht mit Holzkohle mischte, sondern für sich mit Alkohol auskochte. Durch wiederholtes Lösen in siedendem Alkohol wurde es gereinigt. Der Gehalt des Githagins war C 49,85 %, H 7,40 %, O 42,75 % (im Mittel aus drei Analysen.) Vergleicht man die Resultate der bisher mit Saponin angestellten Analysen, so ergiebt sich, dass von einer Uebereinstimmung derselben nicht die Rede sein kann. Wenn nun Rochleder glaubt, durch die von ihm in Gemeinschaft mit Schwarz und von Payr ausgeführten Analysen des Saponins der Wurzel von Gypsophila Struthium, sowie dessen Spaltungsproducten, allen Zweifel über die Zusammensetzung und Spaltung des Saponins geho-

*) Crawfurd: Pharm. Vierteljahresschrift. Bd. VI. pag. 361.
**) Dissertation, Petersburg 1867.

ben zu haben, so gilt dies doch nur für das Saponin der levantischen Seifenwurzel, nicht aber für die Saponine, welche aus anderem Material dargestellt wurden, da er über diese keine Beobachtungen mittheilt. Dass Körper, die nicht die geringste Neigung zur Krystallisation besitzen, sehr schwer rein darzustellen sind, ist Thatsache. Durch die Amorphie dieser Körper kann man sehr leicht veranlasst werden, dieselben für hinreichend rein zu halten, wo es noch nicht der Fall ist. Ich glaubte daher nicht falsch zu urtheilen, wenn ich die Verschiedenheiten, welche die Analysen ergeben, auf den Mangel an Reinheit des zu denselben benutzten Materials zurückführte.

Die Darstellungsmethoden des unreinen Saponins sind bei allen Forschern ziemlich gleich, doch weichen die von ihnen eingeschlagenen Reinigungsmethoden bedeutend von einander ab. War das Saponin, aus verschiedenem Material dargestellt, wirklich identisch, so mussten nicht allein die elementare Zusammensetzung, sondern auch alle anderen Eigenschaften übereinstimmen und diese Uebereinstimmung gab dann ein wichtiges Beweismittel dafür ab, dass es gelungen war, Saponin rein darzustellen. In wie fern es mir gelungen ist, über die Annahme der Identität des aus verschiedenem Material gewonnenen Saponins Klarheit zu erlangen, darüber wird die Fortsetzung Aufschluss geben.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

B. Monatsbericht.

Gleichzeitige Diffusion verschiedener Salzlösungen.

C. Marignac liess eine ganze Reihe der verschiedensten Salze und zwar meist je zwei gleichzeitig durch einen Dialysator aus ihren Lösungen diffundiren. Es ergab sich dabei das überraschende Resultat, dass die zwischen zwei solchen Salzen etwa bestehende Neigung zur Bildung eines Doppelsalzes keinerlei Einfluss ausübt auf eine gleichzeitige Diffusion derselben, so dass es wahrscheinlich wird, dass

Doppelsalze als solche im Zustande der Auflösung überhaupt nicht existiren.

Gleichzeitige Diffusion gemischter Salzlösungen lässt wohl erkennen, welches der beiden Salze eine höhere Diffundibilität besitzt, erlaubt aber noch keinen sicheren Schluss auf den absoluten Grad dieser Eigenschaft bei den einzelnen Salzen. Denn die Mengen, in welchen gemischte Salze nebeneinander diffundiren, liegen stets weiter auseinander, als dem Verhältnisse entspricht, in dem die betreffenden Salze für sich gesondert diffundiren. Es wird also stets die Diffusion des einen Salzes durch die gleichzeitige Gegenwart des anderen gehemmt oder, wenn man lieber will, die des zweiten durch die Anwesenheit des ersten befördert. (*Annal. de Chim. et de Phys. 5. Serie. Août 1874. pag. 546.*). Dr. *G. V.*

Ueber Wasserstofflegirungen.

Dank den Arbeiten von Troost und Hautefeuille sind nun ausser dem zuerst entdeckten Palladiumwasserstoff noch mehrere andere Legirungen des Wasserstoffs hergestellt worden. Zunächst eine genau der Formel K^2H entsprechend zusammengesetzte Legirung von Kalium mit Wasserstoff, welche dem Silberamalgam an Farbe und Glanz durchaus ähnlich, sehr brüchig ist und mit der Luft in Berührung sich sofort entzündet, während sie in Wasserstoffgas sich beliebig lange aufbewahren lässt und auch durch Erwärmen von Kalium in einem Wasserstoffstrom hergestellt wird. Ueber 411 ° erhitzt zersetzt sich diese Verbindung wieder.

Die entsprechende Natriumverbindung hat die Formel Na^2H und ganz ähnliche Eigenschaften; sie entsteht aus den Bestandtheilen bei etwa 300 °, um sich über 421 ° wieder zu zersetzen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XX. pag. 113.*). Dr. *G. V.*

Amerikanische Bromproduktion.

Garriques macht auf Grund des von ihm gesammelten statistischen Materials hierüber folgende Angaben. In grossem Massstab wird die Gewinnung von Brom gegenwärtig im Ohio- und Kanawhathal betrieben, wo die Gesammtproduktion im letzten Jahr auf 130,000 Pfund stieg und damit beträchtlich über den Consum hinausging. Fünf Sechstel dieser Menge

wurden in Philadelphia, New-York, Cincinnati und St. Louis auf Bromsalze verarbeitet. Auch in Pennsylvanien längs der Flüsse Monongahela und Allegheny sind etwa 800 bis 1000 Pfund Brom dargestellt worden. In letzterer Gegend wird dasselbe an Eisen gebunden und in dieser Form versandt. (*Proceedings Am. Pharm. Assoc. by „The Pharmacist.“ Sept. 1874.*). Dr. *G. V.*

Neues Reagens auf jodsaure Salze.

Wie E. Pollacci gefunden hat, wird bei der Berührung einer wässerigen Lösung von jodsaurem Kalium mit Phosphor das Jod theilweise frei. Nach der Meinung des Genannten bildet sich hierbei zunächst Jodkalium und Phosphorsäure. Diese soll sich dann in Gegenwart von Wasser mit dem Jodkalium in phosphorsaures Kalium, Jodsäure und Jodwasserstoffsäure umsetzen, worauf schliesslich letztere beiden Säuren sich gegenseitig unter Bildung von Wasser und freiem Jod zersetzen würden. Thatsache ist, dass, wenn man in einen Probircylinder ein Stückchen Phosphor bringt und die Lösung eines jodsauren Salzes darauf giesst, ziemlich rasch eine Reduction von Jod eintritt, die Flüssigkeit sich bräunlich färbt und an der Oberfläche des Phosphors sich kleine Jodschüppchen ansetzen, deren Identität durch Stärkemehl oder Schwefelkohlenstoff leicht constatirt werden kann. Dass also auch umgekehrt jodsaure Salze als Reagens auf Phosphor verwendet werden können, ist selbstverständlich, dagegen muss es überraschen, dass diese Reaction bei Anwendung von amorphem Phosphor noch rascher eintritt, als sonst. (*Gazetta chimica italiana, tom. III.*). Dr. *G. V.*

Barren von Platinmetallen.

Zum Zwecke der Herstellung von Normalmeterstäben sind kürzlich im Conservatoire des arts et métiers in Paris 500 Pfund einer Legirung von 90 % Platin und 10 % Iridium in der unglaublich kurzen Zeit von 70 Minuten zusammengeschmolzen worden. Die interessante, von Sainte — Claire Deville ausgeführte Arbeit wurde mit Hilfe eines siebenfachen Gebläses bewerkstelligt, welches mit einer Mischung von Sauerstoff und Leuchtgas gespeist werden musste. Der benutzte Tiegel bestand aus Kalkstein und hatte fortgesetzt die enorme Temperatur von 2000 ° auszuhalten. Die Schmel-

zung gelang vollständig und konnte der erzielte seltene Barren sofort zu dem bestimmten Zwecke verwendet werden. Derselbe Chemiker hat aus Platinrückständen auch über 8 Kilog. des seltenen Osmium dargestellt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. XX Tome. pag. 120.*). Dr. *G. V.*

Ueber explosive Körper.

Der berühmte englische Chemiker Abel hat in Folge zahlreicher von ihm angestellter Versuche interessante Beobachtungen über die Eigenschaften der wichtigsten explosiven Verbindungen gemacht und mitgetheilt.

Wenn man auf ein Stück gepresster Schiessbaumwolle ein Gläschen mit Nitroglycerin stellt und letzteres explodiren lässt, so findet keine Uebertragung der Entmischung auf die Schiessbaumwolle statt, sondern diese wird nur mechanisch zerkleinert. Dagegen explodirt sie gleichfalls, wenn man sie in Berührung mit dem Knallquecksilber bringt, mit dessen Hilfe das Nitroglycerin zum Detoniren gebracht wurde. Diese ganz unvorhergesehene Entdeckung scheint den Beweis zu liefern, dass gewisse detonirende Substanzen beim Explodiren Vibrationen veranlassen, welche nicht isochron sind mit solchen, die wieder von anderen explodirenden Körpern hervorgebracht werden und aus diesem Grunde wird oft ein Körper durch die Detonation eines bestimmten anderen gleichfalls explodiren können, während ihn die plötzliche Zersetzung vieler anderen nicht berührt.

Ein Stück gepresster Schiessbaumwolle kann unter Umständen als Zielscheibe für Flintenkugeln dienen und von diesen durchbohrt werden, ohne selbst in Flammen aufzugehen.

Versucht man Explosionen auf andere Körper mittelst Röhren zu übertragen, an deren zweitem Ende sie sich befinden, so zeigt sich, dass der Stoff, aus welchem das Rohr besteht, keinen Einfluss auszuüben vermag auf die Fortpflanzungskraft der Explosion, dass dagegen dem Zustand der Oberfläche der Innenseite des Rohrs ein derartiger Einfluss in bedeutendem Grade zukommt, und zwar in dem Sinne, dass rauhe Fläche weit besser leitet, als polirte.

Endlich zeigte sich, dass die Uebertragung der Explosion von Knallquecksilber auf Schiessbaumwolle keine Einbusse

erlitt, wenn letztere feucht, ja sogar völlig mit Wasser getränkt war. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. pag. 273.*). Dr. *G. V.*

Ueber Chrysotil, Antigorit und Marmolit und ihre Beziehungen zu Olivin.

In neuerer Zeit sind nach Fr. v. Kobell Mineralien in den Handel gebracht worden, welche zu den wasserhaltigen Silicaten gehören, ihrem Habitus nach aber nicht sicher den bekannten einzureihen waren, daher einer Analyse unterworfen, und als Chrysotil, Antigorit und Marmolit erkannt wurden.

Chrysotil von Zermatt. Blassgelbe, faserig dichte Massen, die sich vor dem Löthrohre an dünnen Spitzen runden und von concentrirter Salzsäure vollständig zersetzt werden. Die Analyse ergab: Kieselerde 42,5, Magnesia 43,0, Eisenoxydul 2,0, Wasser 13,1. Die Formel ist $MgO, 2HO + 2MgOSiO^2$.

Antigorit von Zermatt. Dunkelgrüne krystallinisch-derbe Massen mit einer Spaltungsrichtung, zum Theil gekrümmt geschichtet. Einzelne Blätter sind mit smaragdgrüner Farbe durchsichtig und drehen deutlich das Kreuz im Stauroskop; unter dem Polarisationsmikroskop liess sich aber keine bestimmte Figur erkennen, wie dies bei dem früher bekannten Antigorit vom Antigoriothal in Piemont der Fall ist. Dieser, blättrig und ebengeschichtet, zeigt unter dem Polarisationsmikroskop ein aus zwei Hyperbeln zusammengesetztes Kreuz und dreht das Kreuz im Stauroskop nicht so deutlich. Die neuere Varietät scheint einen grössern Axenwinkel zu haben als die bekannte. Der erstere rundet sich vor dem Löthrohre nur in den feinsten Blättern und Fasern und wird von concentrirter Salzsäure vollkommen zersetzt. Die Analyse gab: Kieselerde 42,73, Magnesia 36,51, Eisenoxydul 7,20, Thonerde 1,33, Wasser 11,66 %. Das Mineral ist zum Theil von Chromoxyd gefärbt, was sich vor dem Löthrohre nicht bestimmt nachweisen lässt, was sich aber, wenn durch Natroncarbonat und Kalinitrat aufgeschlossen ist, in der wässrigen Lösung nachweisen lässt. Die Formel $MgO, 2HO + 2MgOSiO^2$ ist von der des Chrysotil nicht verschieden.

Mineral von Kraubath in Steyermark. Dicht, mit unebenen und flach muschligem Bruch, gelblich weiss, an den Kanten durchscheinend. Weich. H 2,5 — 3. Spec. Gew. = 2,13. Vor dem Löthrohre rasch erhitzt verknistert es heftig,

feine Splitter runden sich schwer zu einem weissen, porzellenartigen Schmelz. Geglüht rizt es Liparit. Mit Cobaltlösung geglüht wird es bloss röthlich und wird von concentrirter Salzsäure vollkommen, ohne Gallertbildung, zersetzt. Die Stücke zeigen kleine dendritische Parthien von bräunlicher Farbe, welche von HCl langsam weggenommen werden. In dieser Lösung lassen sich Spuren von Manganoxyd nachweisen. Das Wasser, welches man durch Glühen einer Probe im Kolben erhält, reagirt alkalisch. Die Analyse gab: Kieselerde 42,0, Magnesia 38,5, Eisenoxydul 1,0, Wasser 17,50 %. Spuren von Thonerde und Manganoxyd.

Der Vorhauserit von Monzoniberg in Fassa reiht sich hier an. Er besteht nach Oellacher's Analyse aus Kieselerde 41,21, Magnesia 39,24, Eisenoxydul 1,72, Manganoxydul 0,30, Wasser 16,16, phosphorsauren Kalk und Chlorcalcium 0,96 %. Die Farbe ist braunschwarz, das Pulver gelblichgrau, brennt sich vor dem Löthrohre aschgrau, in starkem Feuer auch weisslich und rundet sich nur in sehr dünnen Kanten. Im Kolben giebt er viel HO, welches deutlich alkalisch reagirt, die schwarze Farbe scheint von organischer Substanz herzurühren. Von concentrirter Salpetersäure wird das Pulver leicht, ohne Gallertbildung zersetzt. — Der krystallinische Marmolit von Hobocken besteht aus dünnen durchsichtigen Blättern, welche das Kreuz im Stauroskop deutlich drehen, im Polarisationsmikroskop aber kein bestimmtes Bild geben. Die Analyse gab: Kieselerde 42,00; Magnesia 41,00, Eisenoxydul 0,90, Thonerde 0,26, Wasser 15,00 %.

Diese Silicate bilden zwei sich einander wesentlich nahestehende Species. Die Species Serpentin mit dem krystallinisch blättrigen Antigorit und dem faserigen Chrysotil und die krystallinische Species Marmolit mit der Formel $2(MgO, 2HO) + 3MgOSiO^2$, wo sich der dichte Vorhauserit und das Mineral von Kraubath anreihen.

Dergleichen Silikate sind theilweise als aus Olivin entstanden anzusehen, theils aus Eustatit und andern Silicaten und sie können unter Umständen so entstehen, daneben aber auch eigenthümliche ursprüngliche Bildungen sein, wie der Olivin selbst.

Der Olivin oder Chrysolith ist $2MgO, SiO^2$.

Der Villarsit ist $2MgO, SiO^2 + HO$.

Der Serpentin ist $(3MgO, 2SiO^2) + 2HO$ oder $MgO\,2HO + 2MgO\,SiO^2$. Das zu addirende Silicat $(2MgO\,SiO^2) + 3HO$ ist ein gewässerter Eustatit oder Tremolit.

Der Marmolit ist dann Serpentin = $3\,MgO, 2\,SiO^2 + 2\,HO + 2\,MgO, SiO^2 + 2\,HO = 5\,MgO, 3\,SiO^2 + 4\,OH = 2\,MgO, 2\,HO + 3\,MgO\,SiO^2$. Das zum Serpentin tretende Silicat ist wieder ein Olivinhydrat, doch mit mehr HO als das im Villarsit. (*Sitzungsber. der math. phys. Cl. der K. Bayr. Akademie d. Wissensch. Juni 1874. Zeitschr. d. allgem. öster. Apoth.-Ver. Jahrg. XII. pag. 449.*). *C. Sch.*

Analyse des Jeffersonit von Franklin.

Die Exemplare in den Sammlungen scheinen in Zersetzung begriffen an Kanten und Ecken abgerundet. Die Untersuchungen frischen Materials ergab nach Pisani Härte 5,5, spec. Gew. = 3,63, Zusammensetzung 49,95 Kieselsäure, 0,85 Thonerde, 21,55 Kalkerde, 10,20 Manganoxydul, 8,91 Eisenoxydul, 3,61 Magnesia, 10,15 Zinkoxyd, 0,35 (?) Verlust. Diese Analyse erweist mehr Zinkoxyd als die bisherigen und da das Material frisch war, können diese Zahlen als die typischen gelten. (*Comptes rend. LXXVI. 237. Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. Neue Folge. Bd. VIII. pag. 187.*). *C. Sch.*

Beitrag zur Beurtheilung der Löslichkeitsverhältnisse des Chlorsilbers.

Mulder hat die Eigenschaften des Chlorsilbers in einer ausführlichen Arbeit, die Silberprobirmethode, namentlich seine Löslichkeit in verschiedenen Säuren und Salzen dargelegt. Was die quantitativen Löslichkeitsverhältnisse betrifft, so beschränken sich dieselben auf die Löslichkeit in concentrirter und verdünnter Salzsäure. Nach Pierre löst sich ein Theil Chlorsilber in 200 Thln. concentrirter und 600 Thln. mit dem doppelten Gewicht HO verdünnter HCl. Von den übrigen Substanzen, deren Einfluss auf die Löslichkeit des Chlorsilbers untersucht worden ist, wie die Chloride von Natrium, Kalium, Calcium, Baryum, Strontium, Magnesium, Quecksilber etc., ist blos angegeben, dass dieselben etwas Chlorsilber zu lösen vermögen. August Vogel hat neuerdings die Versuche in der Weise wieder aufgenommen, dass er $^1/_{10}$ Normalsilberlösung aus einer fein graducirten Bürette in gleiche Mengen verschiedener Lösungen von bestimmter Concentration einfliessen liess bis zum Eintritt einer deutlichen, bleibenden

Trübung. Die Menge des verbrauchten AgCl giebt Aufschluss über die Löslichkeit desselben. In Anwendung brachte er kalt gesättigte Lösungen und stellte sich die Löslichkeit des Chlorsilbers folgendermassen heraus:

100 CC.	Chlorbariumlösung	lösen	0,0143	AgCl.
100 „	Chlorstrontiumlösung	„	0,0884	„
100 „	Chlorcalciumlösung	„	0,0930	„
100 „	Clornatriumlösung	„	0,0950	„
100 „	Chlorkaliumlösung	„	0,0472	„
100 „	Chlorammoniumlös.	„	0,1575	„
100 „	Chlormagnesiumlös.	„	0,1710	„
100 „	Salzsäure (spec. Gew. = 1,165)	„	0,2980	„

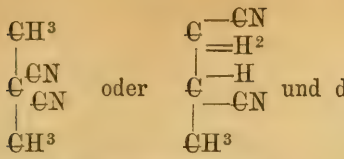
Die Versuche beziehen sich auf gewöhnliche Temperatur; eine Temperaturerhöhung vermehrt im Allgemeinen die Löslichkeit des Chlorsilbers.

Völlig wirkungslos als Lösungsmittel für Chlorsilber haben sich ergeben: Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Chlorzink, Chlorcadmium, Chlornickel und Chlorkobalt. (*Neues Repertorium f. Pharm. v. Buchner. Bd. XXIII. pag. 335.*). *C. Sch.*

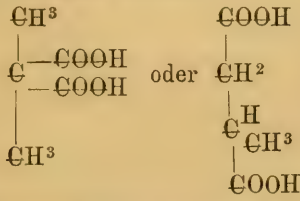
Einwirkung von Cyankalium auf Methylchloracetol und gechlortes Propylen.

Wenn die bei dem Dichlorcyanid und Jodallyl gemachte Erfahrung der HCN Addition bei halogenisirten Körpern mit doppelter C-Bindung eine gesetzmässige Reaction ist (siehe Hörmann etc.), so musste aus dem gechlorten Propylen C^3H^5Cl ebenfalls eine zweibasische Säure von der Formel der Brenzweinsäure entstehen. Je nachdem sich die Cyangruppe an das äussere oder mittlere C-Atom lagerte, war die Möglichkeit der Entstehung zweier isomerer Säuren gegeben.

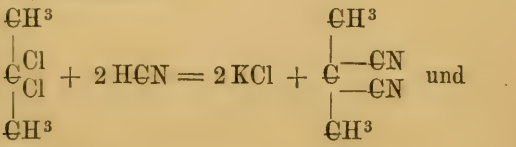
$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH^3 \end{array} + KCN = KCl + \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CCN \\ | \\ CH^3 \end{array} \text{ und jetzt } + HCN$$



Behandlung mit Kalilauge entweder



Die erstere dieser Säuren mussten auch erhalten werden aus dem Methylchloracetol



nunmehr die Carboxylirung.

Verfasser stellte sich Methylchloracetol dar, indem er tropfenweise trocknes reines Aceton zu Phosphorpentachlorid treten liess,

$$C^3H^6O + PCl^5 = C^3H^6Cl^2 + POCl^3.$$

Durch die Reaction zerfällt fast die Hälfte des erhaltenen Methylchloracetols in Salzsäure und gechlortes Propylen. $C^3H^6Cl^2 = C^3H^5Cl + HCl$, die Reaction wurde zuletzt durch Erwärmung unterstützt und die erhaltenen Producte fractionirt. Das Methylchloracetol ist eine farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruche, bei circa 69° siedend. Das gechlorte Propylen ist eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit von angenehmen ätherischem Geruch und siedet bei 28—30°.

Ein Molecül Methylchloracetol wurde mit 2 Mol. KCN und Weingeist einige Tage in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und das gebildete Cyanid darauf mit alkoholischer Kalilösung auf aufwärts gerichtetem Kühler gekocht. Die Lösung wurde mit H^2SO^4 angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, aber keine organische Säure erhalten. Der Versuch wurde wiederholt; hierbei wurde in einer vorgelegten Flasche ein mit gelber, russender Flamme brennbares Gas nachgewiesen, welches

von einer Bromlösung vollkommen aufgenommen wurde, indem es sich damit zu einer farblosen, starkätherisch riechenden Flüssigkeit verband. (Durch Einwirkung von KCN auf Methylchloracetol entstand dieses Gas noch nicht). Die Bromverbindung zersetzte sich bei der Destillation unter Auftreten von HBr und Abscheidung von C; sie liess sich deshalb zur Analyse nicht rein genug erhalten, scheint aber nach der Brombestimmung Allylendibromid $C^3H^4Br^2$ zu sein. —

Das gechlorte Propylen wurde nun analog behandelt, auch hier liess sich im Aetherauszuge keine organische Säure nachweisen. Nach den Erfahrungen beim Methylchloracetol lag der Gedanke nahe, dass auch hier die Nichtentstehung der gewünschten Säure auf einer tiefergehenden Spaltung in gasförmige Producte beruhen müsse. Da das KCN sich oft wie ein schwaches Alkali verhält, so war denkbar, dass es auch hier eine ähnliche Rolle spielen und schon eine Spaltung des gechlorten Propylen's verursachen könne. C^3H^5Cl wurde mit 2 Mol. KCN einige Tage in zugeschmolzenen Röhren und nach Zusatz einer grösseren Menge Alkohol in einem Kolben mit Nachflusskühler erhitzt. Es wurde ein Gas erhalten, welches sich dem aus Methylchloracetol gewonnenen vollkommen analog zeigte.

Durch diese Versuche ist der interessante Beweis geliefert, dass es nicht unter allen Umständen möglich ist, in organische Halogenverbindungen der Fettreihe durch Behandlung mit KCN und KOH für Halogenatome Carboxylgruppen (COOH) einzuführen. Wahrscheinlich hängt das Gelingen der Operation von der Stellung ab, die das mit der Cyangruppe einzuführende Atom C in dem Kern einnehmen wird oder würde. Prof. Claus lässt nach den verschiedensten Richtungen hin Untersuchungen hierüber anstellen. (*Hörmann, Inaug. Diss. Freiburg i. Br. 1874.*). *C. J.*

Zur Kenntniss der geschwefelten Urethane.

Bei Ersetzung des O im Urethan durch S sind 3 Körper denkbar, wie aus folgenden Formeln ersichtlich:

$CO\begin{matrix}OC^2H^5\\NH^2\end{matrix}$	$CO\begin{matrix}SC^2H^5\\NH^2\end{matrix}$	$CS\begin{matrix}OC^2H^5\\NH^2\end{matrix}$	$CS\begin{matrix}SC^2H^5\\NH^2\end{matrix}$
Urethan.	Carbonylsulfäthylamin.	Sulfocarbonyloxyäthylamin.	Sulfocarbonylsulfäthylamin.

Diese Verbindungen sind bereits bekannt bis auf die letzte der Reihe, das völlig geschwefelte Urethan. R. Con-

rad und F. Salomon versuchten zunächst dieses Sulfurethan zu erhalten durch Zersetzung des Aethers $CS\begin{matrix}SC^2H^5\\SC^2H^5\end{matrix}$ mit Ammoniak. Die Reaction verlief jedoch nicht im gewünschten Sinne. Dagegen ging die Bildung des Sulfurethans mit Leichtigkeit von statten, als bei 100° und unter dem Druck einer Wassersäule von 6 Fuss Höhe H^2S in Rhodanäthyl geleitet wurde. Die Reaction kennzeichnet sich als einfache Addition

$$CNSC^2H^5 + H^2S = CS\begin{matrix}SC^2H^5\\NH^2\end{matrix}.$$

Das Sulfocarbonylsulfäthylamin schmilzt bei 41 — 42° und krystallisirt in schönen, farblosen Krystallen, die einen unangenehmen Geruch besitzen.

Erhitzt man das geschwefelte Urethan mit weingeistigem Ammoniak, so zersetzt es sich unter Bildung von Mercaptan und Rhodanammonium

$$CS\begin{matrix}SC^2H^5\\NH^2\end{matrix} + H^3N = CSNNH^4 + C^2H^5SH.$$

Bei Einwirkung von Kaliumalkoholat entsteht Merkaptan, Rhodankalium und Alkohol

$$CS\begin{matrix}SC^2H^5\\NH^2\end{matrix} + C^2H^5OK = CNSK + C^2H^5SH + C^2H^5OH.$$

Bei der Behandlung mit Bleioxyd bildete sich Schwefelblei und die Flüssigkeit roch stark nach Rhodanäthyl, welches jedoch wegen Mangel an Substanz nicht isolirt werden konnte. (*Journ. pract. Chem. 10,28. 1874.*). *C. J.*

Ein neues Dinitrobenzol

stellten Prof. Zincke und Dr. Rinne dar. Es bildet sich in kleiner Menge neben dem gewöhnlichen Dinitrobenzol beim Eintragen von Benzol in ein nicht gekühltes Gemisch von H^2SO^4 und HNO^3. Es ist in Alkohol schwer, in H^2O unlöslich, schmilzt bei 172° und sublimirt schon bei 100° in schönen glänzenden Nadeln. Durch Zinn und Salzsäure wird es in das bei 140° schmelzende Phenylendiamin ($C^6H^4(H^2N)^2$) übergeführt. Alkoholisches Schwefelammonium verwandelt es in Nitranilin vom Schmelzpunkte 146°. Diesen Ueberführungen zufolge gehört das neue $C^6H^4(NO^2)^2$ in die Reihe

des festen Bibrombenzols; es ist ein Paraderivat. (*Niederrh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde zu Bonn. Sitzung vom 20. Juni 1874.*). *C. J.*

Chrysean.

Durch Einleiten von H^2S in eine conc. Lösung von KCy erhielt Dr. Wallach ein Product von der Formel $C^4H^5N^3S^3$, welches in seinem Aussehen dem Musivgolde vollständig gleicht. Wegen dieser Eigenschaft nannte es der Entdecker Chrysean. Eine charakteristische Reaction für das Chrysean ist, dass seine mit H^2SO^4 oder HCl angesäuerte Lösung in H^2O Fichtenholz intensiv roth färbt. (*Niederrh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde zu Bonn. Sitzung vom 20. Juni 1874.*). *C. J.*

Ueberführung der Essigschwefelsäure in die Thioglycolsäure.

Bekanntlich leiten sich von den Sulfosäuren Chloride ab, die durch geeignete Reduction (Wasserstoff im status nascendi) in Thioverbindungen übergeführt werden. So erhielten Hübner und Ubmann aus der Sulfobenzoësäure die Thihydrobenzoësäure. Es liess sich erwarten, dass die Essigschwefelsäure resp. deren Chlorid durch Reduction mit H im status nascendi in Thioglycolsäure übergeführt werde, dass also die Reaction folgendermassen verlaufe:

$$\begin{array}{l} CH^2.SO^2.Cl \\ | \\ COOH \end{array} + 3H^2 = \begin{array}{l} CH^2.SH \\ | \\ COOH \end{array} + 2H^2O + HCl.$$

Zur Darstellung der Essigschwefelsäure trug Dr. Siemens zunächst 30—40 g. SO^3 in 100 C. C. abgekühlte $C^2H^4O^2$. Die Reaction verlief ruhig. Nach dem Verdünnen mit H^2O wurde mit $BaCO^3$ neutralisirt. Das Bariumsalz der Essigschwefelsäure wurde durch Krystallisation von dem ebenfalls in Lösung befindlichen Bariumacetat getrennt; es entspricht der Formel

$$\left.\begin{array}{l} CH^2.SO^2.O \\ COO \end{array}\right\} Ba,$$

wurde durch Na^2CO^3 in das entsprechende Natriumsalz übergeführt und dieses zur Darstellung des Chlorides der Essigschwefelsäure mit Phosphorpentachlorid behandelt.

Es bildete sich das Chlorid $\left.\begin{matrix}CH^2\,SO^2\,Cl\\ COCl\end{matrix}\right|$, welches durch fractionirte Destillation im Vakuum von den Phosphorverbindungen getrennt wurde. Es bildet eine wasserhelle farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit. Die Reaction mit Zinn und Salzsäure ging ruhig vor sich. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde das Zinn durch H^2S entfernt und das thioglycolsaure Barium dargestellt. Dasselbe krystallisirt nur schwierig und entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}CH^2\,S\\ COO\end{matrix}\right| Ba$; es sind also beide Wasserstoffatome durch Metall vertreten. (*R. Siemens Inaug. Diss. Jena 1873.*).

C. J.

Chloralhydrat und Campher.

Wenn gepulverter Campher mit Chloralhydrat zu gleichen Theilen verrieben wird, so entsteht unter geringer Temperaturerhöhung und ohne dass man Entwicklung von sauren oder reizenden Dämpfen bemerkte eine glycerinähnliche neutral reagirende Flüssigkeit, die nach ihren Bestandtheilen riecht und schmeckt, auf Papier einen nach einigen Stunden verschwindenden Fleck macht und von salpetersaurem Silber nicht verändert wird. Ein damit befeuchteter Papierstreifen entzündet sich nicht leicht, brennt dann aber mit weisser, grüngeränderter Flamme. In Alkohol und Aether löst sie sich auf, mit Wasser verwandelt sie sich in eine feste, weiche, durchsichtige Masse, aus der sich Chloralhydrat mit Hinterlassung von Campher auflöst. — Diese Verbindung wird als ein vortreffliches locales Anästheticum gepriesen. Man hat nur die schmerzhaften Stellen damit zu überstreichen. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Therd. Ser. Nr. 194. March. 1874. p. 729.*). *Wp.*

Coniferin und künstliche Bildung des aromatischen Princips der Vanille.

Tiemann und Haarmann untersuchten das Coniferin von Hartig und gaben diesem schön krystallisirten Glucosid die Formel $= C^{16}H^{22}O^8 + 2\,Aq$, welche nach Kubel $C^{24}H^{32}O^{12} + 3\,Aq$ ist.

Mit Emulsin der Gährung unterworfen spaltet sich dasselbe in Glucose und eine Verbindung, welche sie für den Aethyläther des Vanillins halten, nach folgender Gleichung:

$$C^{16}H^{22}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{10}H^{12}O^3.$$

Letzterer crystallisirt in schönen Prismen, ist in Aether leicht, in Alkohol weniger und in Wasser fast unlöslich. Schmelzpunkt 73°.

Oxydationsmittel verändern das Gährungsproduct. Wird dasselbe mit Kalibichromat und Schwefelsäure erwärmt so entwickelt sich anfangs Aethylaldehyd, dann eine in Wasser lösliche saure Substanz, welche von Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen des Aethers als sternförmige Krystallgruppen zurück bleibt. Schmelzpunkt 81°. Sie riechen und schmecken wie Vanille und sind identisch mit den feinen Krystallnadeln, welche die Vanille bedecken.

Formel $= C^8H^8O^3$, welche Verbindung mit dem aromatischen Princip der Vanille von Carles übereinstimmt.

Die Umsetzung des Gährungsproductes geben sie durch folgende Gleichung in $C^{10}H^{12}O^3 + O = C^2H^4O + C^8H^8O^3$ und stellten mit diesem künstlichen Vanillin eine Reihe von Salzen nach der Formel $C^8H^7MO^3$ und ebenso 2 Substitutionsprodukte als $C^8H^7BrO^3$ und $C^8H^7JO^3$ dar.

Sie erhielten ferner beim Schmelzen dieses künstlichen Vanillins mit Aetznatron die Protocatechusäure $= C^7H^6O^4$ nach folgender Umsetzung:

$$C^8H^8O^3 + O^4 = C^7H^6O^4 + H^2O + CO^2;$$

welche sie in Pyrocatechin überführten.

Hiernach ist das Vanillin das Methylaldehyd der Protocatechusäure, dessen Molecül auf Benzin zurückgeführt sich ausdrückt:

$$C^6H^3\begin{cases} -OCH^3 \\ -OH \\ -COH, \end{cases}$$

sodass es durch Behandlung mit Chlorwasserstoff oder Jodwasserstoffsäure unter einem gewissen Druck in Methylchlorür oder Jodür und Protocatechualdehyd gespalten wird.

$$C^6H^3\begin{cases} -OCH^3 \\ -OH \\ -COH \end{cases} + HCl = CH^3Cl + C^6H^3\begin{cases} -OH \\ -OH \\ -COH. \end{cases}$$

Mit Essigsäureanhydrit und Benzoylchlorid, wenn selbst bei längerer Einwirkung, behandelt, bilden sich nur folgende Verbindungen:

$$\begin{array}{ll} \diagup OCH^3 & \diagup OCH^3 \\ C^6H^3—OC^2H^3O & C^6H^3—OC^7H^5O \\ \diagdown COH & \diagdown COH. \end{array}$$

Das Gährungsproduct des Coniferins, woraus durch Oxydation das Vanillin sich bildet, ist demnach der Aethylaether des Vanillins.

$$\begin{array}{l} \diagup OCH^3 \\ C^6H^3—OC^2H^5 \\ \diagdown OOH. \end{array}$$

Diese Formel erklärt die Aethylaldehydentwickelung während der Vanillinbildung. (*Répert. de Pharmacie tome II. Juillet 1874. pag. 389.*). *Bl.*

Colloïdin.

Cazeneuve und Daremberg zogen aus der Colloïdsubstanz vermittelst Wasser diese neue Base aus. Die Colloïdsubstanz ist ein Krankheitsstoff, welcher oft in grosser Menge in unseren Eingeweiden und in den Sackgeschwülsten des Eierstocks vorkommt. Sie ist eine geleeartige, durchschimmernde aber sehr klebrige Substanz; wird sie soviel als möglich rein von dem kranken Parenchyme getrennt, so bläht sie sich in conc. Essigsäure stark auf, wird allmählig durchsichtig ohne sich jedoch zu lösen. In Pottasche wird die Colloïdsubstanz gelb gelöst und nimmt die gelbe Farbe beim Kochen zu. Ammoniak löst sie farblos auf; Kalkwasser löst sie kalt, die Lösung färbt sich beim Kochen und wird nach einiger Zeit trübe. Chlorammonium oder schwefels. Magnesia trüben selbst dann nicht diese Lösung, wenn sie gekocht wurde. Syntonin hat sich nicht gebildet.

Essigsäure trübt die kalkhaltige Lösung, ein Ueberschuss klärt wieder auf. Ist jedoch vorher der Flüssigkeit etwas Ferrocyankalium zugesetzt, so bleibt die Trübung.

In conc. Salzsäure löst sich dieselbe unter violettrother Färbung auf; verdünnte Mineralsäuren lösen sie farblos.

Mit Fehling'scher Flüssigkeit gekocht entsteht nicht die deutliche violette Färbung, welche Albuminstoffe geben. Chlornatrium und Salpeterlösungen lösen sie nicht auf.

Diese chemisch. Eigenschaften lassen die Colloidsubstanz von den verwandten Albuminstoffen unterscheiden. Die Colloïdsubstanz einer Lunge, welche Wurz analysirte, hatte folgende Zusammensetzung:

C = 48,09
H = 7,47
N = 7,00
O = 37,44
100,00.

Diese Colloïdsubstanz reinigten die Verf. durch Behandlung mit Wasser, dem einige Tropfen Cyanwasserstoffsäure zugesetzt waren, um die Fäulniss zu verhüten. Unter Aufblähen scheint eine Spaltung einzutreten; das Wasser wird fadenziehend und der durch ein Filter zu trennende ungelöste Theil ist schleimig. Die in Wasser gelöste Modification bildet sich kalt langsam, dagegen in versiegelten Röhren bis 110° erwärmt viel rascher und ist das Colloïdin der Verfasser. Mit Wasser geschüttelt schäumt es stark und coagulirt selbst dann nicht, wenn ein Kohlensäurestrom durchgeleitet wurde. Durch die Dialyse kann es nicht gespalten werden. Alkohol, starker, fällt Colloïdin, dagegen schwacher nicht. Der Niederschlag ist in Wasser löslich. Die Reagentien, welche Albuminstoffe fällen, verhalten sich gegen die wässrige Lösung des Colloïdins indifferent; Tannin allein, neben Alkohol, fällt dasselbe. Millon's Reagens trübt die Lösung nicht, giebt aber beim Erwärmen eine schöne rosarothe Färbung, welche Eigenschaft es mit Tyrosin gemein hat.

Nach Gautier ist die Zusammensetzung dieses reinen Colloïdin's:

C = 46,15
H = 6,95
N = 6,00
O = 40,90
100,00,

so dass die Formel $C^9 H^{15} NO^6$ sein muss. Dieser Zusammensetzung nach ist es dem Tyrosin sehr nahe und nicht unwahrscheinlich neben Tyrosin ein Product, welches im inneren Organismus durch rückschreitende Umsetzung der Albuminstoffe entstanden ist. (*Répert de Pharmacie. tome II. Nr. 12. p. 353.*). *Bl.*

Zersetzung der Fette durch Säuren.

Bekanntlich besteht das Fett aus einzelnen Fettkügelchen, und diese sind mit einem Zellgewebe, Gelatine, Fibrin, oder Eiweiss umgeben und jedes Kügelchen enthält so eingeschlossen sein besonderes Fett,

Dieses Gewebe, welches jedes Fettkügelchen umschliesst, soll die Ursache sein, dass die neutralen Fette durch Säuren nicht rationell zersetzt werden und keine gepaarten Säuren wie Schwefelstearinsäure etc. bilden, wenn man Säuren auf Fette einwirken lässt. Starke Aetzlaugen löst dieses coagulirte Eiweiss auf, ebenso überhitzte Wasserdämpfe bei 160°C., so dass eine Verseifung möglich ist. Säuren, welche in verschiedenen Stärken, in verschiedenen Mengen kurz oder lang auf die Fette einwirkten, schwärzen, verbrennen die Hülsen. Ist die Säuerung vollständig, so muss das Eiweissgewebe der einzelnen Fettzellen zerfressen sein, so dass das Fett frei wird; die Zersetzung ist mit 4 — 4,5 % Säure innerhalb 2 Tage vollzogen, wenn das nöthige Wasser nicht fehlt. Die mehr oder weniger schwarz gefärbten Fettsäuren werden einer Destillation nicht unterworfen. Verf. entfernt diese schwarzen Theile, welche dasselbe spec. Gewicht als die Fettsäuren haben und zerstreut in denselben herum schwimmen, durch Oxydation; sie werden dadurch schwerer und scheiden sich ab.

Prof. Bock erhielt aus Talg bei vollständiger Zersetzung 95 % Fettsäuren mit Verlust von 2 % durch Oxydation und Abwaschen. Glycerin wurde 6 2/3 %, von 23° Baumé, des genommenen Talgs gewonnen, welcher frei von flüchtigen Säuren war. (*The american Chemist. Nr. 47. May 1874. p. 415.*). *Bl.*

Alkaloïdgehalt der Chinarinden.

Die in Java cultivirte Cinchona Calisaya liefert Chinin nur in Spuren neben bedeutenden Mengen von Conchinin, fast noch mehr als die Cinchona pitayensis und andere. Hingegen enthält die Cinchona Calisaya von Peru und Bolivia im wesentlichen nur Chinin. Anstatt nun zu der ungerechtfertigten Annahme der Umwandlung von Chinin in Conchinin oder umgekehrt — zu greifen, ist es nach O. Hesse sehr unwahrscheinlich, ob die javanische Calisaya die Cinchona Calisaya Weddell's ist, oder nicht vielmehr eine andere Art.

O. Hesse meint nun, das letztere annehmen zu müssen, so zwar, dass diese neue Art nicht erst etwa durch die Cultur entstanden sei, sondern dass sie bei ihrer Verpflanzung nach Java fälschlich für die echte Calisaya gehalten wurde.

Hingegen ist die durch Ledger nach Java gekommene Cinchona die echte Calisaya, die augenblicklich die Cinchona des Mutterlandes an Chiningehalt übertrifft. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 174. S. 339.*). *C. E.*

Alkaloïde der frischen Chinarinden.

Broughton bemerkt bezüglich der Frage, wie die China-Alkaloïde in der Rinde enthalten sind, d. h. in welcher Verbindung, dass er in dem ausgepressten Safte frischer Rinden etwa $^1/_5$ der Alkaloïde als chinasaure Salze, in dem Rückstande $^4/_5$ als chinagerbsaure Salze gefunden habe. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Nr. 216. Aug. 1874. p. 135.*). *Wp.*

Aetherprüfung auf Alkohol und Wasser.

Ein Wassergehalt des Aethers wird durch Schütteln mit seinem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff leicht erkannt, denn die kleinste Menge Wasser macht die sonst völlig klare Mischung milchig. Der etwa vorhandene Alkohol verräth sich durch eine gelbliche Färbung, welche der fragliche Aether durch vierundzwanzigstündige Digestion mit einem Stückchen Kalihydrat annimmt. (*Journ. des connaissanc. médic. par le Journ. de Pharm. d'Anvers. Sept. 1874. pag. 431.*).

Dr. *G. V.*

Darstellung von Aethylchlorür.

Charles Groves veröffentlichte im Juli 1874 im Chem. Soc. Journ. eine neue, sehr befriedigende Methode zur Gewinnung des Aethylchlorürs und seiner Homologen.

Bekanntlich erhält man nur wenig Aethylchlorür, sei es aus mit HCl übersättigtem Alkohol, oder Alkohol, Schwefelsäure und Kochsalz. Wechselwirkung zwischen Alkohol und HCl findet erst bei höherer Temperatur statt, aber auch eine hierauf begründete Modification lieferte keine besseren Resultate. Auch Zugabe von wasserentziehenden Mitteln (Schwefelsäure, Chlorcalcium) waren ohne den gehofften Einfluss, bei gewöhnlichem Druck. Ein ganz unerwartet günstiges Ergebniss wurde dagegen mittelst Chlorzink erzielt.

Geschmolzenes Chlorzink wurde in der $1^1/_2$ — 2 fachen Gewichtsmenge 95 procentigen Alkohols gelöst, es scheidet sich Oxychlorid (?) aus, welches beim Einleiten von HCl wieder gelöst wird. HCl wird lange und vollständig absorbirt, bis bei erhöhter Temperatur fast reines C^2H^5Cl übergeht. Die Reaction verläuft ganz glatt. Es ist übrigens nicht nöthig

das $ZnCl^2$ zu entwässern, für den Vorgang weiss Groves keine entsprechende Deutung zu geben; er scheint den das Zink enthaltenden Rückstand nicht untersucht zu haben. Fe^2Cl^3 bewirkt keine bessere Ausbeute als HCl allein.

Die Absorption des C^2H^5Cl durch conc. Schwefelsäure ist den Angaben Kuhlmanns entgegen — nur unbedeutend: Alkohol nimmt bei 16° sein halbes Gewicht auf.

In analoger Weise können Methyl- und Amylchlorür dargestellt werden. Glycerin wird ebenfalls angegriffen, Phenol und Kresol nicht. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 174. S. 374.*). *C. E.*

Die Einwirkung des Broms auf Aldehyd

studirte A. Pinner. Das Brom wirkt auf reinen Aldehyd ausserordentlich heftig, ebenfalls auf Paraldehyd. Dagegen vollzieht sich die Reaction ganz glatt, wenn Paraldehyd mit Essigäther verdünnt wird. Lässt man Brom langsam zutröpfeln, so lösen sich die Br Tropfen anfangs hellgelb im Aldehyd auf, nach einiger Zeit beginnt unter Erwärmen die Reaction, die Flüssigkeit wird farblos und jeder neu hinzutretende Bromtropfen verschwindet sofort in derselben. Die Reaction hat ihr Ende eingereicht, wenn 3 Moleküle Brom eingetragen sind, wobei sich die Flüssigkeit wieder stark gefärbt hat.

Das Product der Reaction ist verschieden je nach der angewandten Brommenge. Mit 2 Mol. Br erhält man Bibromaldehyd $C^2H^2Br^2O$, eine farblose bei 140—142° siedende Flüssigkeit. Mit 1 Mol. H^2O zusammengebracht, erstarrt die Masse nach einiger Zeit in schönen langen Nadeln zu Bibromaldehydhydrat $C^2H^2Br^2O + H^2O$. Mit Blausäure vereinigt sich $C^2H^2Br^2O$ leicht zu $C^2H^2Br^2O + HCN$, welches ein syrupdickes Oel bildet und beim Kochen mit nicht zu starker HCl allmählig in Bibrommilchsäure $C^3H^4Br^2O^3$ übergeführt wird.

Tribromaldehyd, Bromal, C^2HBr^3O erhält man bei Anwendung von 3 Mol. Br auf 1 Mol. Aldehyd, wurde schon von Löwig aus Brom und Alkohol dargestellt. Mit Wasser erstarrt es zu dünnen rhombischen Blättern von Bromalhydrat. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1499.*). *C. J.*

Aethyltoluol

erhielten Paul Jannasch und A. Diekmann durch Synthese aus Parabromtoluol, Jodäthyl und Natrium.

$$C^7H^7Br + C^2H^5J + Na^2 = C^7H^7 . C^2H^5 + NaJ + NaBr.$$

Der reine Aethyltoluol ist eine auch in Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit, die bei 160—161° siedet. (*Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1513.*). *C. J.*

Ueber eine Zersetzungsweise des Chloralhydrats.

Die Zahl der Theorien über die Wirkungsweise des Chloralhydrats hat Tarnet um eine neue bereichert und zwar auf Grund der Beobachtung, dass sich in einem Gemenge von Lösungen des Chloralhydrats und von übermangansaurem Kali auf Zusatz von Alkalien Kohlenoxyd entwickelt, während ameisensaures und kohlensaures Alkali neben dem Chlorid des Alkalimetalls in Lösung bleiben und Manganoxydhydrat niederfällt. Gleiches soll nun in dem alkalisch reagirendem Blute geschehen, dessen freier Sauerstoff die Stelle des Kaliumpermanganates vertritt. Das auftretende Kohlenoxydgas soll sich mit den Blutkügelchen vereinigen, den absorbirten Sauerstoff aus ihnen vertreiben und damit ihre physiologische Wirkung reduciren, eventuell sistiren. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. p. 355.*). Dr. *G. V.*

Verhalten des Allylalkohols gegen nascirenden Wasserstoff.

E. Linnemann behandelte Allylalkohol 20 Stunden lang mit H^2SO^4 und granulirtem Zink im Wasserbade am Rückflusskühler. Bei der Oxydation des erhaltenen Alkohols mit Chromsäure wurde neben etwas Ameisensäure Propionsäure erhalten. Der Allylalkohol war demnach durch den nascirenden Wasserstoff in normalen Propylalkohol übergeführt worden, während Tollens die Behauptung aufgestellt hatte, Allylalkohol verbände sich unter diesen Verhältnissen nicht mit H. Verfasser untersuchte ferner das Verhalten des Allylalkohols gegen Natriumamalgam und kam zu dem Resultate: „Der Allylalkohol nimmt den aus alkalischer Lösung nascirenden Wasserstoff nur sehr schwierig auf.“ (*Journ. f. pract. Chem. 10,160. 1874.*). *C. J.*

Wirkung des Ammoniak's auf Aceton.

Nach M. Vincent*) wie seiner Zeit an dieser Stelle mitgetheilt worden ist, entstehen durch Einwirkung von NH^3 auf Aceton C^3H^6O, successive die drei Methylamine und Aldehyd nach folgender Gleichung:

$$C^3H^6O + NH^3 = C^2H^4O + CH^3.H^2N, \text{ u. s. w.}$$

Frühere Untersucher, wie Städeler und Mulder, haben diese Reaction nicht bemerkt, vielmehr die Entstehung einer Basis $C^9H^{18}N^2$, welche wiederum Sittig nicht gewinnen konnte.

W. Heintz hat nun die Versuche Vincents wiederholt und konnte trotz aller auf die Gleichartigkeit des Verfahrens angewandten Sorgfalt die gleichen Resultate nicht erhalten. Vielmehr constatirte er die vollkommene Abwesenheit von Aldehyd und methylirten Ammoniaken. Dasselbe geschah von Seiten der Herren Pabst und Oechsner.**)

Es entstehen dagegen nach W. Heintz nebeneinander und bei entsprechenden Modificationen des Verfahrens drei basische Verbindungen: das Dehydrotriacetonamin, das Triacetonamin, das Diacetonamin, gemäss den folgenden Gleichungen:

$$3C^3H^6O + NH^3 = 3H^2O + C^9H^{15}N.$$
$$3C^3H^6O + NH^3 = 2H^2O + C^9H^{17}NO.$$
$$2C^3H^6O + NH^3 = H^2O + C^6H^{13}NO.$$

Gleichzeitig macht Heintz wahrscheinlich, dass der von Städeler und Mulder $C^9H^{18}N^2$ beschriebene Körper ein Gemenge gewesen sei. Wir müssen bezüglich der Naturen über diese neuen und eigenartigen basischen Verbindungen auf die sehr ausführliche Originalarbeit verweisen. Man darf übrigens wohl nach den von Herren Vincent so positiv hingestellten Behauptungen erwarten, dass er zur Aufklärung, resp. Beseitigung dieser Widersprüche beiträgt. (*Ann. Chem. u. Ph. 174. p. 143.*). *C. E.*

Neue Bildungsweise des Acrolëins aus Aethylen.

Bei einer Untersuchung über unvollkommene Verbrennung von Gasen beobachtete E. v. Meyer eine theoretische interessante Entstehungsweise des Acrolëins. Werden dem Aethylen zur Verbrennung nur geringe Mengen O geboten,

*) Journ. de pharm. [4] 17, 101.
**) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 485.

so wird die Entzündlichkeitsgrenze im geschlossenen Eudiometer erreicht, wenn neben 100 Volum C^2H^4 etwas mehr als 60 Volum O vorhanden sind. Wird dieses Gemenge im Eudiometer durch den elektrischen Funken entzündet, so findet eine langsame Verpuffung statt unter gleichzeitiger, reichlicher Ausscheidung von C und Volumvergrösserung. Durch zahlreiche Analysen wurde constatirt, dass der O zur Oxydation des C zu CO verwendet und der mit ersterem verbundene H abgespalten wird. Nicht alles CO findet sich als solches im resultirenden Gase; ein Theil hat sich mit Aethylen zu Acrolëin vereinigt. $C^2H^4 + CO = C^3H^4O$. (*Journ. pract. Chem. 10, 113. 1874.*). *C. J.*

Oxydationsproducte des Isobutylalkohols.

Käuflicher Isobutylalkohol wurde durch Rektification vollständig rein erhalten, so dass er bei 108° constant siedete; dann der Oxydation mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat unterworfen. Die hierbei entstehenden Producte sind nach E. Schmidt qualitativ dieselben, gleichviel ob man bei höherer (80—90°) oder bei niederer Temperatur arbeitet; dagegen stellen sich quantitativ gewisse Verschiedenheiten heraus. In beiden Fällen entstehen Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Wasser, Aceton, Isobutylaldehyd und Isobuttersaures Isobutyl, aber mit dem Unterschied, dass bei erhöhter Temperatur CO^2, $C^2H^4O^2$, C^3H^6O und $C^4H^9 . C^4H^7O^2$ mehr in den Vordergrund treten. Krämer nimmt an, das Aceton bilde sich unmittelbar aus dem Alkohol nach der Gleichung

$$C^4H^{10}O + 4O = C^3H^6O + CO^2 + 2H^2O.$$

Verfasser dagegen hält es für wahrscheinlicher, dass es aus der bei der Oxydation zunächst entstehenden Isobuttersäure sich bildet. Isobuttersäure mit einer zu völliger Oxydation ungenügenden Menge Chromsäure 12 Stunden lang auf 150—160° erhitzt lieferte neben viel $C^2H^4O^2$, CO^2 und unzersetzter $C^4H^8O^2$ in der That geringere Mengen von C^3H^6O. Erwärmt man Isobuttersäure mit einem Oxydationsgemisch aus Kaliumbichromat und verdünnter H^2SO^4 mehrere Tage lang auf 90—100° und fängt die flüchtigen Producte auf, so kann man aus diesem Destillate Aceton abscheiden. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels führt die Isobuttersäure völlig in $C^2H^4O^2$ und CO^2 über. Hierdurch wird der Beweis geliefert, dass bei der Oxydation des Isobutylalkohols zunächst Isobuttersäure, hieraus Aceton, Kohlensäure

und Wasser und schliesslich Essigsäure gebildet wird, im Sinne folgender Gleichungen:

1) $C^4H^{10}O + O^2 = H^2O + C^4H^8O^2$;
2) $C^4H^8O^2 + O^2 = H^2O + CO^2 + C^3H^6O$;
3) $C^3H^6O + O^4 = H^2O + CO^2 + C^2H^4O^2$.

(*Ber. d. d. chem. Ges. VII. 1361.*). *C. J.*

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylendisulfonsäure

erhält man nach W. Königs schrittweise die Verbindungen

$$C^2H^4\begin{cases}SO^2Cl\\SO^2Cl\end{cases}, \quad C^2H^4\begin{cases}Cl\\SO^2Cl\end{cases} \text{ und } C^2H^4\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

indem zunächst die Einwirkung von PCl^5 auf äthylendisulfonsaures Kalium $C^2H^4\begin{cases}SO^3K\\SO^3K\end{cases}$ die erstere Verbindung Aethylendisulfonchlorid entsteht. Aus diesem und PCl^5 bildet sich die zweite, und aus dieser unter denselben Verhältnissen die dritte, oben aufgeführte Verbindung. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII. 1163.*). *C. J.*

Acrolëinbibromid.

L. Henry versuchte das Bibromid des Acroleïns mit Salpetersäure zu oxydiren, um es so in Bibrompropionsäure $C^3H^4Br^2O^2$ umzuwandeln. Dies gelang nicht; das $C^3H^4OBr^2$ polymerisirt sich in Berührung mit HNO^3 leicht, ohne sich zu oxydiren. Dieses Bibromid $(C^3H^4OBr^2)n$ krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättern und durch Verdunstung in gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII. 1112.*). *C. J.*

Zersetzung des Glycerin's.

Behandelt man nach V. v. Zotta Glycerin, das vorher bei 190° erhitzt wurde, mit relativ wenig CaCl, so erhält man, obwohl nur in geringer Menge, Glycerinäther $C^6H^{10}O^3$ und C^6H^6O. Die Bildung des Phenols erklärt Verfasser einfach durch Abspaltung von $2H^2O$. Nebenher entstehen

durch die wasserentziehende Wirkung des CaCl harzige Condensationsproducte, die nicht näher untersucht wurden. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 174. S. 87.*). *C. E.*

Untersuchungen über Glycerinderivate.

L. Henry giebt Folgendes an:

1) Allylalkohol und unterchlorige Säure. Der Alkohol löst sich unter ziemlich starker Wärmeentwicklung in der Säure. Das entstandene Monochlorhydrin des Glycerins $C^3H^5(OH)^2Cl$ ist eine farblose, zähe in H^2O lösliche Flüssigkeit.

2) Allyläthyläther und unterchlorige Säure. Das nach dem Verdunsten des überschüssigen Aethers verbleibende Produkt siedet bei 183° und ist der Aethyläther des Glycerinmonochlorhydrins $C^3H^5(OC^2H^5)(OH)Cl$. Eine farblose, dicke Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch und scharfem Geschmack.

3) Allylbromür C^3H^5Br und unterchlorige Säure. Dieselben wirken lebhaft auf einander ein. Das Produkt ist Chlorbromhydrin $C^3H^5Br(OH)Cl$, eine farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit.

4) Allylchlorür und unterchlorige Säure. Die Vereinigung ist lebhaft; das Dichlorhydrin sinkt als ölige Flüssigkeit zu Boden und wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. $C^3H^5Cl(OH)Cl$.

Durch Oxydation wurde dieses Dichlorhydrin in Bichlorpropionsäure übergeführt. (*Bull. de l'acad. de Belge 2, 37 Nr. 4; daraus Journ. f. pract. Chem. 10, 185. 1874.*). *C. J.*

Darstellung der Glycole.

E. Demole giebt ein neues Verfahren an zur Darstellung der Glycole, welches wesentlich bequemer ist und bessere Ausbeuten liefert, als die älteren Methoden: Er erhitzte 15—18 Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade: 102 g. $C^2H^3KO^2$ (1 Mol.), und 195 g. $C^2H^4Br^2$ (1 Mol.) und 200 g. Alkohol vom spec. Gew. 0,83. Nach beendetem Versuch war sämmtliches Kalium an Brom gebunden, statt 123 g. berechnet, fanden sich 120 g. KBr. Das fractionirte Filtrat ergab eine ziemliche Menge bei 72°—75° siedenden Liquidums, vom Geruch des Essigäthers, ferner 87 g. $C^2H^4Br^2$ (128—132°) also fast die Hälfte des angewandten und endlich 23 g. $C^2H^4(OH)^2$

bei 195—199° siedend. Demole weisst sodann experimentell nach, wie aus dem Monacetin des Glycols in alkohol. Lösung durch die blosse Gegenwart von $C^2H^4Br^2$ Glycol in fast theoretischer Menge gebildet werde. Der Alkohol zerlegt das Monacetin so, dass sich Essigäther bildet und Glycol, während das Aethylenbromür intact bleibt: $2CH^2C^2H^3O^2 + 2C^2H^5OH + C^2H^4Br^2 = C^2H^4(OH)^2 + 2C^2H^5C^2H^3O + C^2H^4Br^2$.

Da die Gegenwart von $C^2H^4Br^2$ durchaus erforderlich ist, so fällt diese Reaction nicht zusammen mit der von Friedel und Crafts (Ann. Ch. und Ph. 130, 198) nachgewiesenen, dass die Ester gewisser Alkohole durch andere Alkohole zerlegt werden.

Der Verlauf der Reaction des obigen Ansatzes zerfällt nach dem Verfasser in 3 Vorgänge:

1) Bildung von KBr und Bromacetin. 2) Bildung von Bromhydrin des Aethylens und Essigsäureäthyläther. 3) Zerfall des Bromhydrins in Glycol und Aethylenbromür:

$$2\,C^2H^4.OH.Br = C^2H^4(OH)^2 + C^2H^4Br^2.$$

(*Ann. Chem. u. Pharm. 173. p. 117.*). *C. E.*

Ferner modificirte Demole das ursprüngliche Verfahren von Mitscherlich, $C^2H^4Br^2$ darzustellen, welches Erlenmeyer und Bonte erheblich verbessert haben, noch in sofern, dass er in überschüssiges, gut gekühltes Brom C^2H^4 einleitete. Er gewann so einmal in $7\frac{1}{2}$ Stunden 1 Kilo, ein anderes Mal in 4 Stunden 830 g. eines bei 129—133° siedenden Productes.

Um hieraus Aethylenoxyd zu gewinnen, stellte Verfasser zunächst Monacetin dar, durch 15stündiges Erhitzen bei 80—100° im Rückflusskühler eines Gemisches von 1 Mol. $C^2H^4Br^2$ und 2 Mol. $C^2H^3KO^2$, mit dem doppelten Gewicht des letztern an Alkohol von 80°. Das bei 170—185° übergehende ist $C^2H^4.C^2H^3O^2.OH$. Wird letzteres mit HCl bei 100° C. gesättigt, so erhält man Chloracetin (110—150°) $C^2H^4.C^2H^3O.Cl$.

Diese Verbindung ist leicht durch KHO zu zerlegen und gewährt fast die doppelte Ausbeute an C^2H^4O. Zu bemerken ist, dass das Alkali möglichst rein sein muss.

Wurtz hatte durch Vereinigung von C^2H^4O und NH^3 die Hydronäthylenamine dargestellt, es gelang dem Verf. die analogen aromatischen Verbindungen des Anilins und Toluidins zu gewinnen, welches Körper von scharf bestimmter Eigenthümlichkeit sind. (*Annal. der Chem. u. Pharm. 173. pag 123.*). *C. E.*

Zur Darstellung des Glycols.

Die Mittheilung Demol's (Ber. d. chem. Ges. VII. 641), dass beim Kochen am Rückflusskühler einer Mischung von 195,0 reinen Aethylenbromids, 102,0 trocknen Kaliumacetats und 200,0 genau 80grädigen Alkohols reines Glycol erhalten wird, fand A. Zeller und ebenso Abbot nicht bestätigt. Dagegen bestätigt letzterer die zweite Angabe Demol's über die Bildung von Glycol durch anhaltendes Sieden einer Mischung von 47,0 Aethylenbromid, 26,0 einfach essigsauren Glycoläther und 60,0 80grädigen Alkohol. Die weitere Beobachtung des Herrn Demole, die A. Zeller bestätigte, dass beim Kochen von $C^2H^4Br^2$ mit einer alkoholischen Lösung von $C^2H^3KO^2$ neben anderen Producten der Reaction Essigsäure und Essigsäureäther auftreten, liess die Herren A. Zeller und G. Hüfner vermuthen, dass die Anwendung sowohl des Kaliumacetats, wie des Alkohols der Glycolgewinnung hinderlich sei, und dass es räthlich sei, eine wässrige Salzlösung anzuwenden und zwar ein solches Salz, dessen freiwerdende Säure nicht so stark zur Aetherbildung geneigt sei, wie die Essigsäure. Es wurde Kaliumcarbonat gewählt und in der That reinstes Glycol erhalten, nachdem 1 Molecül K^2CO^3 in H^2O gelöst mit ebenfalls 1 Molecül $C^2H^4Br^2$ nur 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht war. (*Journ. f. pract. Chem. A. Zeller 10, 268; A. Z. u. G. Hüfner 10, 270.*). *C. J.*

Glycolsaures Calcium.

Rudolf Fittig macht darauf aufmerksam, dass das wasserhaltige glycolsaure Calcium nach den übereinstimmenden Analysen von Eghit, Gorup-Besanez und Fahlberg die Formel $(C^2H^3O^3)^2\,Ca + 4\,H^2O$ verlangt, während sich in der neueren Literatur mehrfach die unrichtige Formel $(C^2H^3O^3)^2\,Ca + 2\,H^2O$, wobei Ca = 20 mit Ca = 40 verwechselt ist, einbürgern will. So z. B. Carius im Journ. f. pract. Chem. 9, 303. (*Journ. f. pract. Chem. 10, 271.*). *C. J.*

Bildung von Essigäther durch Kryptogamen.

Rimmington bemerkte in einem spirituösen Aufguss von Quassiaholz nach einigen Wochen einen auffallenden Geruch nach Essigäther. Die Flüssigkeit war klar, am Boden befand sich jedoch ein Absatz, der unter dem Mikroskop bei starker

Vergrösserung nebst Bacterien und Vibrionen eine Masse einzelliger Organismen zeigte, nicht unähnlich der Bierhefe. Diesen schreibt R. die Bildung des Essigäthers zu. Er meint, durch das Quassiaholz, welches häufig einen muffigen Geruch und Geschmack hat, seien die Keime in die Flüssigkeit gelangt. (*The Pharmac. Journ. and Transact Third Ser. Nr. 220. Septbr. 1874. P. 201.* *Wp.*

Ueber die ätherischen Oele von Artemisia Absinthium, Andropogon Schönanthus und Melaleuca Leucadendron.

Das Wermuthöl giebt nach Wright bei fractionirter Destillation a) etwa 1 Proc. eines Terpens, Siedepunkt 150°, b) etwas weniger eines zwischen 160 — 170° siedenden Terpens, c) bei 200 — 201° geht der grösste Theil des Oels über, entsprechend in seiner Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{16}O$, isomerisch mit Campher und Myristicol (Gladstone's Absinthol). Siedepunkt nach Leblanc 204°, nach Beilstein und Kupffer 195; d) bei 300° destilliren noch einige Procente eines blauen Oels, nebst etwas harziger Substanz, welche bei 350° nicht flüchtig ist.

Das Absinthol unterscheidet sich von dem Myristicol durch den um 12 — 15° niedrigeren Siedepunkt, so wie durch seine Unveränderlichkeit bei wiederholter Destillation. Es wird aber wie der Myristicol durch Zinkchlorid in Wasser und Cymen zersetzt. Fünffach Schwefelphosphor entzieht ihm gleichfalls Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und bildet Cymen, zugleich entsteht ein wenig Cymylsulfhydrat.

Das Andropogon-Oel besteht hauptsächlich aus einem sauerstoffhaltigen, bei etwa 200° siedenden Körper (Citronellol), der sich bei längerem Erhitzen unter Abscheidung von Wasser versorgt. Er hat die Formel $C^{10}H^{18}O$. Mit Brom geht er eine Verbindung ein, die sich beim Erhitzen in Bromwasserstoffsäure, Wasser und Cymen spaltet.

$$C^{10}H^{18}Br^2O = C^{10}H^{14} + H^2O + 2\,HBr.$$

Zinkchlorid entzieht demselben Wasser und bildet Terpen. Mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht folgende Reaction

$$C^{10}H^{18}O + PCl^5 = HCl + POCl^3 + C^{10}H^{17}Cl.$$

Das resultirende chlorhaltige Product zerfällt beim Erhitzen in HCl und Terpen nebst Polymere

$$C^{10}H^{17}Cl = HCl + C^{10}H^{16}.$$

Fünffach Schwefelphosphor bildet zunächst Wasser und Terpen, dann auf das nascirende Terpen wirkend erzeugt er Cymen und Schwefelwasserstoff.

$$C^{10}H^{18}O + S. = H^2O + H^2S. + C^{10}H^{14}.$$

Das Cajeputöl besteht nach Schmidt hauptsächlich aus einem Körper von der Formel $C^{10}H^{18}O$, der also mit dem Citronellol isomer ist, aber etwa 30° niedriger siedet. Sonst verhält er sich diesem ganz gleich gegen Phosphorchlorid und Schwefelphosphor. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Septbr. 1874. p. 233.*). *Wp.*

Das sogenannte Myristicin.

Aus dem ätherischen Oel der Muskatnuss setzt sich mitunter wie bei andern ätherischen Oelen ein fester krystallinischer Körper ab, das sogenannte Myristicin. Derselbe ist für eine Art Camphor, auch für ein Alkaloïd gehalten, jedenfalls war man darüber nicht im Klaren. Flückiger hat gezeigt, dass er eine der Laurussäure ($C^{12}H^{24}O^2$) nahestehende Fettsäure ist von der Zusammensetzung $C^{14}H^{28}O^2$, die er Myristicasäure nennt. Bei der Destillation des flüchtigen Oeles der Muskatnuss geht sie mit über und scheidet sich als halbfeste Masse aus demselben ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet man sie von dem grössten Theile des flüchtigen Oels, vollkommen rein und geruchlos wird sie aber erst dann gewonnen, wenn man sie durch Digestion mit absolutem Alkohol und trocknem kohlensaurem Natron saponificirt und die noch heisse Solution der Seife mit einer Säure versetzt, wo sie sich beim Erkalten in farblosen, geruchlosen, doppelt brechenden, schuppigen Krystallen abscheidet, die bei 54—54,5° schmelzen. — Die Myristicasäure ist ohne Zweifel in der Muskatnuss als trimyristicasaures Glycerin enthalten. Man weiss, dass derartige Verbindungen durch Wasserdampf zersetzt werden. Flückiger hat das Natronsalz, aus diesem das Baryt- und Silbersalz dargestellt. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Nr. 216. Aug. 1874. p. 36.*). *Wp.*

Das ätherische Oel von Lepidium sativum.

Im Anschluss an die Untersuchungen anderer ätherischer Oele theilt Prof. Hofmann das Ergebniss der Untersuchung

des äther. Oeles der Gartenkresse mit. Dasselbe bestand, übereinstimmend mit dem Oele von Tropaeolum majus aus dem Nitril der Phenylessigsäure $C^2 H^2 (C^6 H^5) N$, während das Oel von Nasturtium officinale vorwiegend aus dem Nitril der Phenylpropionsäure bestand $C^3 H^4 (C^6 H^5) N$. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII. 1293.*). *C. J.*

Ueber Citronella-Oel.

Während wir in unserer Heimath, abgesehen von dem geringen Cumaringehalt weniger Gräser. gerade aus dieser Pflanzenfamilie keine durch aromatische Bestandtheile ausgezeichneten Gewächse besitzen, finden sich in Südostasien Gramineen, welche ätherisches Oel in Menge enthalten. In erster Reihe gehören hierher verschiedene Arten der Gattung Andropogon, deren aromatische Oele auf Ceylon und in der Nachbarschaft von Singapore Gegenstand fabrikmässiger Darstellung geworden sind und im Handel als Oleum Andropogonis, Oleum Graminis Indici, Indian Grass Oil eine bedeutende Rolle spielen. Die betreffenden Gräser werden in grossen Cylindern ihres ätherischen Oeles mittelst durchstreichender Wasserdämpfe beraubt und während der Rückstand noch ein hochgeschätztes Viehfutter bildet, auch zur Fabrikation von Papier verwendet werden kann, so condensirt sich in geeigneten Apparaten das angenehm duftende, zu Parfümeriezwecken, besonders für Toilettenseifen dienende ätherische Oel, welches schliesslich durch wiederholtes Filtriren und Absetzenlassen geklärt wird.

Die verschiedenen Arten der Gattung Andropogon liefern unter sich nicht identische Oele. Von Andropogon Nardus L. wird das sogenannte Citronella-Oil, von A. citratus das Lemon Grass Oil, von A. Schönanthus L. das Geranium Oil erhalten. Von dem Erstgenannten werden auf Ceylon und bei Singapore jährlich 830,000 Unzen in einem dermaligen Handelswerthe von 1,250,000 Mark gewonnen und immer noch werden neue Landstrecken mit dem betreffenden Grase angepflanzt. Dasselbe macht sehr mässige Ansprüche hinsichtlich der Bodenqualität und gewährt schon durch seine stattliche, gegen zwei Meter betragende Höhe einen hübschen Anblick. (*The Pharmacist, from The Chemist and Druggist, Nov. 1874. pag. 330.*). Dr. *G. V.*

Ueber Monobromcamphor.

Verschiedene Aerzte, besonders französische, beginnen in der Heilkunde den Monobromcamphor = $C^{10} H^{15} OBr$ anzuwenden. Gault bereitet denselben durch Mischen von einem Molec. Camphor mit zwei Molec. Brom, wobei zunächst flüssiges Camphordibromid $C^{10} H^{16} OBr^2$ entsteht, welches beim Erwärmen glattauf in entweichenden Bromwasserstoff und Monobromcamphor zerfällt. Der Letztere bildet aus heissem Alkohol umkrystallisirt weisse, harte, bis zu drei Centim. lange säulenförmige Krystalle, deren Geschmack und Geruch zwischen dem des Camphors und venetianischen Terpentins in der Mitte steht. Sie haben die nemlichen Lösungsmittel wie der gewöhnliche Camphor und schmelzen bei etwa 70° C. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. p. 435.*).

Dr. *G. V.*

Wurmsamenöl und Cynen.

Das Wurmsamenöl ist bereits mehrfach chemisch bearbeitet worden. Völkel gab an, dass es wesentlich aus einem bei 174—175° siedenden sauerstoffhaltigen Körper besteht, dem die Formel $C^{12} H^{20} O$ zukomme. Kraut hält das Oel für ein Gemenge von $C^{10} H^{18} O$ mit $C^{10} H^{16}$. A. Faust und J. Homeyer rectificirten neuerdings Wurmsamenöl; es siedete nach einer Reihe von fractionirten Destillationen unzersetzt bei 173—174° und hatte 0,913 spec. Gew. bei 20°; eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit. Nach ihnen besteht das Wurmsamenöl nur aus diesem einen Körper, der im rohen Oele mit harzartigen Substanzen verunreinigt ist. Den Kohlenstoffgehalt des rectificirten Oels fanden sie mehrere Procente niedriger, als Völkel und Kraut, unterlassen aber vorläufig die Aufstellung einer Formel. —

Das Cynen wurde zuerst von Völkel durch Einwirkung von $P^2 O^5$ auf Wurmsamenöl dargestellt und auf dieselbe Weise später von Kraut und Wahlforss, die ihm die Formel $C^{10} H^{16}$ beilegten und den Siedepunkt zu 172—174° angaben. Gräbe stellte das Cynen dar durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Wurmsamenöl.

Auf dieselbe Weise erhielten es Faust und Homeyer. Nach dem Schütteln mit KOH, dann mit $H^2 O$ und endlich mit conc. $H^2 SO^4$ und wiederholten Rectificationen über Natrium besass das Cynen den Siedepunkt 174—176° und den

Geruch des Cymols. Bei der Analyse gab es die Zahlen des Cymols $C^{10}H^{14}$. Zur weiteren Bestätigung, dass das Cynen nichts anderes als Cymol ist, wurde es in die Sulfosäure und diese in das Bariumsalz übergeführt. Dasselbe krystallisirte in den charakteristischen, fettglänzenden Schuppen des cymolsulfosauren Bariums. (*Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1427.*).

C. J.

Untersuchung des Sprengöles.

Die Untersuchung explosiver organischer Substanzen ist stets mit einigen Schwierigkeiten verknüpft; F. Hess modificirte zunächst die Methode der Stickstoffbestimmung nach Dumas, indem er 0,13 — 0,15 g. des wohl entsäuerten über Chlorcalcium im luftleeren Raume getrockneten Sprengöles in einem Glaskölbchen mit so viel pulverigem Kupferoxyd mischte, dass die Verbrennungsröhre eine 30 Ctm. lange Füllung erhielt. Das Kölbchen wurde erst mit pulvrigem, dann mit körnigem Kupferoxyd ausgespült und in die Röhre noch eine 20 Ctm. lange Kupferoxydschicht vorgelegt. Im Uebrigen blieb die Anordnung in der Verbrennungsröhre die übliche.

Während die erste Partie des doppeltkohlens. Natrons ausgeglüht und das vorgelegte Kupfer und Kupferoxyd glühend geworden, blieb die Substanz durch Blechschirme vor der strahlenden Wärme geschützt.

Die weitere Verbrennung wurde dann möglichst gemässigt und die Substanz eigentlich nur durch strahlende Wärme successive zur Verbrennung gebracht, welche etwa $3^1/_2$ Stunden dauerte. Zuletzt muss man um Rücksteigen der Absorptionsflüssigkeit zu vermeiden die Arbeit etwas forciren.

Beim Ablesen des Stickstoff Volumens fand sich niemals ein Oxydationsproduct desselben und zeigte die absorbirende Kalilauge NO^3 oder NO^5, so wurde die Arbeit verworfen.

Der Verfasser fand so in 0,1361 g. Sprengöl (von Nobels Fabrik in Zamky) 15,16 CC. Stickstoff, was 13,9 % entspricht in einer anderen Probe derselben Fabrik 14,1 %.

Um aber den Stickstoffgehalt im Sprengöl ohne die Zeit raubende organische Elementaranalyse zu ermitteln, suchte der Verfasser nach anderen Methoden und empfiehlt die Denitrirung des Sprengöls mit alkoholischer Kalilauge, wobei Kalisalpeter und Glycerin gebildet wird.

Zu diesem Zwecke tröpfelt man einfach 1,3 — 1,5 g. Nitroglycerin langsam unter zeitweiligem Umschwenken in ein mit alkoholischer Kalilauge gefülltes Kölbchen. Die Temperatur steigt dabei nicht über 50° C. und es findet auch keine Gasentwickelung statt.

Um nun die gebildete Salpetersäure zu bestimmen, versuchte der Verfasser die Methoden von Schulze & Siewert. Beide Verfahren gaben gute, mit der elementar-analytischen Methode von Dumas übereinstimmende Zahlen. Die Schulze'sche Methode ist jedoch bequemer und rascher und wie der Verfasser meint, bei Gegenwart organischer Substanzen sicherer als die Siewertsche.

Zu ihrer Ausführung verdünnt man die NO^5haltige Kalilösung auf etwa $^1/_2$ Liter, färbt mit wenig Lackmus und neutralisirt mit Salzsäure, indem ein kleiner Ueberschuss der letzteren mit doppelt kohlensaurem Natron weggenommen wird. Alsdann wird auf 200 CC. eingekocht um allen Alkohol zu verjagen und das Ganze auf 1 Liter verdünnt. Mit je 50 oder 100 CC. dieser Flüssigkeit wird dann die NO^5-Bestimmung vorgenommen. Diese Vorarbeiten hält der Verfasser für die Schulze'sche Methode als unerlässlich, um eine Reduction der Salpetersäure durch alkalische Glycerinlösung (unter Ammoniakbildung) oder (bei saurer Reaction) die Chlorbildung zu vermeiden und endlich beim Messen des Stickoxydes die Tension des Alkoholdampfes zu umgehen.

Im übrigen wurde die Schulze'sche Methode nach der Tiemann'schen Modification ausgeführt und das Stickoxyd über gut ausgekochter Natronlauge aufgefangen und gemessen. Ganz besondere Aufmerksamkeit ist hierbei den Kautschukröhren am Destillirapparat zu widmen, welche auch bei scheinbarer Dichtheit dennoch mit Draht abzuschnüren sind. Ferner muss zuletzt die Operation verlangsamt und das Absorptionsrohr nach dem Herausnehmen aus der Sperrlauge mit dem Daumen verschlossen und dann gut umgeschüttelt werden, um die letzten Partieen Salzsäure zu absorbiren. Die Ablesung des NO^2-Volumens geschah erst, nachdem aller Schaum von der Flüssigkeitskuppe sich verzogen hatte. Auf diese Weise erhielt der Verfasser 13,7 — 14 % Stickstoff vom Gewichte des Sprengöles.

Bei der Siewert'schen Methode, wobei man einfach die alkoholische Kalilösung mit Zink und Eisenfeile abdestillirt, das gebildete Ammon in Salzsäure auffängt und als Platinsalmiak wägt, verlangt eine 3—4malige Destillation, um alles Ammon auszutreiben oder richtiger um alle Salpetersäure in

Ammon überzuführen. Auf diese Weise giebt sie jedoch, wie die Zahlen des Verfassers darthun sollen, ebenso zuverlässige Resultate als die vorhergehende.

Der Verfasser theilt dann noch einige Stickstoffanalysen verschiedener Sprengöle mit, deren Gehalt an N von 13,7 (Lithofracteur von Krebs in Kalk bei Deutz) bis 16,6 % (rheinische Dynamit-Fabrik Opladen bei Köln nach Mowbray's Verfahren ohne Lufteintuhr dargestellt) variiren. (*Zeitschr. f. anal. Chem. 13. Jahrg. 3. Heft. S. 257.*). *D. E.*

Wirkung des Crotonchlorals.

In einer der letzten Sitzungen der Chemischen Gesellschaft in Liverpool berichtete A Mason über die Ergebnisse von Versuchen, welche Dr. Burney Yeo am King's College Hospital in London zur Bestimmung des therapeutischen Werthes des neu eingeführten Crotonchlorals ($C^4 H^3 Cl^3 O$) angestellt hat. Die Form, in welcher der genannte Arzt das Crotonchloralhydrat zur Anwendung brachte, war eine Auflösung von 64 grain desselben in $1\frac{1}{2}$ Unzen heissen Wassers und $\frac{1}{2}$ Unze Glycerin, welches letztere die Löslichkeit des Crotonchlorals beträchtlich erhöht. Die individuelle Wirkung ist eine äusserst verschiedene und es muss daher für jeden einzelnen Fall die zuträgliche Menge erst ermittelt werden. Die angewendeten Gaben schwankten zwischen 1 bis 10 grain. Bei empfindlichen weiblichen Individuen wurden durch Gaben von 2 bis 3 grain schon entschiedene Erfolge erzielt, während bei kräftigen Männern oft 10 grain hierzu nöthig waren. An den Gebrauch schmerzstillender Mittel gewöhnte Personen endlich machten höhere Gaben erforderlich, doch kann nicht ohne Gefahr eine Gesammtdosis von 15 grain überschritten werden.

Nach den Erfahrungen des erwähnten Arztes besitzt man im Crotonchloral ein schätzenswerthes Mittel in mehreren Fällen von Neuralgie der Trigeminusäste, und kann daher auch wesentliche Wirksamkeit in anderen Fällen hartnäckiger Neuralgie voraussehen. Bei bestimmten Fällen allgemeiner Nervenschmerzen in den Muskeln hat es sich gleichfalls nützlich erwiesen, als das allerwirksamste bekannte Heilmittel aber hat es sich erprobt gegen die heftigen nächtlichen Hustenanfälle chronischer Phthisiker. Bei seiner Anwendung gegen Hysterie wurden gar keine, bei rein rheumatischen Affectionen nur geringe Erfolge erzielt und die behauptete

schlafbringende Wirkung erwies sich wenigstens innerhalb mässiger Gaben durchaus nicht als eine sichere. —

Die Dr. Liebreich'sche Theorie, dass Chloral und Crotonchloral ähnlich dem Chloroform und in Folge einer theilweisen Umsetzung in solches zunächst auf das Gehirn, dann auf das Rückenmark und erst in dritter Linie auf das Herz wirken, wird von den englischen Medicinern nicht getheilt, dieselben sind vielmehr der Ansicht, dass dem Chloral eine specifische Wirkung auf den Organismus zukomme, welche nicht auf eine chemische Zersetzung zurückgeführt werden dürfe. (*The Chem. and Drugg. 1874. Febr. pag. 45.*).

Dr. *G. V.*

Gerinnen des Eiweisses.

Während das Eiweiss des Blutes und des Eies bei der Temperatur von 60° gerinnt, und dieses Gerinnen für diese Substanzen charakteristisch ist, finden Mathieu und Urban, dass die Gerinnungsfähigkeit schwindet, und diese Substanzen selbst bei 100° flüssig bleiben, wenn man ihnen alle Gase auspumpt, die sie gelöst enthalten. Diese Gase erwiesen sich nach der Analyse als zum grössten Theile aus Kohlensäure bestehend, während nur geringe Mengen Sauerstoff und Stickstoff in ihnen vorkommen.

Das dieser seiner Gase beraubte Eiweiss ist also durch Wärme nicht gerinnbar, wohl aber durch Alkohol, Säuren und Metallsalze.

Setzt man dem so veränderten Eiweiss seinen Sauerstoff und seinen Stickstoff wieder zu, so wird es nicht gerinnbar, aber es erlangt diese Eigenschaft wieder, wenn man ihm die Kohlensäure wieder giebt, die es verloren. Die Kohlensäure wäre somit die Ursache der Gerinnung des Eiweisses unter dem Einfluss der Wärme. (*Naturforscher nach Compt. rend. 29. Sept. 1873.*). *Hbg.*

Zusammensetzung von Flüssigkeiten, welche aus den Hüftgelenken bei Arthritis deformans entleert wurden.

Die von Hoppe-Seyler untersuchten Flüssigkeiten waren gelblich, alkalisch, sehr zähe, fadenziehend, klar und filtrirbar. Die Reactionen ergaben Mucin, welches 23,19 pro mille der Flüssigkeit ausmachte. Von dem 57,28 pro mille

fester Stoffe waren ausser Mucin noch Eiweiss 23,19, anorganische Stoffe 8,79, dann Aether-, Alkohol-, Wasser- und Essigsäure-Extracte zusammen 4,41 pr. mille vorhanden. Im Aetherextrakt war Cholesterin, etwas Lecithin und Spuren von Fetten. (*Virch. Arch. 1872. Juniheft p. 253. Med. chirg. Rundschau XIV. (Neue Folge IV.) Jahrg. III Bd. pag. 456.*). *C. Sch.*

Bei der Untersuchung von Anemone Ludoviciana

findet Frank E. Miller, dass das Anemonin nur aus der frischen Pflanze oder deren Saft erhalten werden kann; nach einer Aufbewahrung von 5 oder 6 Monaten war keine Spur davon vorhanden. Pflanzeneiweiss wurde nicht gefunden, doch Traubenzucker, Pectin und zwei Harze.

Die therapeutische Wirkung ist dieselbe wie bei Anemone Pulsatilla und Anemone pratensis. W. H. Miller wandte Anemone Ludoviciana mit grossem Erfolge an bei chronischen Augenkrankheiten, wie Cataract, Amaurose und Trübung der Cornea. Mit eben so guten Resultaten gab er sie gegen Hautausschläge und secundäre Syphilis. (*American Journal of Pharmacy. 1873. Vol. XLV. 4 th. Ser. Vol. III. pag. 298 s.*). *R.*

Notizen.

Cera flava. Die gelben Wachskuchen, wie sie gewöhnlich vorkommen, haben in der Regel einen schmutzigen Boden, so dass oft ein Coliren der daraus dargestellten Salben-Pflaster- oder Ceratmischungen unvermeidlich ist. Um dieses Coliren zu umgehen, reinigt man die Wachskuchen sehr einfach, indem man sie in einer Schale im Dampfbade schmilzt, mehrmals umrührt, die sich sammelnden Unreinigkeiten ruhig absetzen lässt und das klare flüssige Wachs in Papierkapseln ausgiesst.

Ungt. Plumbi, genau nach Pharm. german. bereitet, bleicht nach 4—5 Wochen; also tritt hier das Umgekehrte ein, wie früher, wo die mit Cera alb. bereitete Salbe gelblich wurde.

Ungt. basilicum bleicht ebenfalls aus, hauptsächlich auf der Oberfläche und scheint hier Sebum den Verderber zu spielen.

Ungt. Glycerini wird oft nicht von der richtigen Consistenz angetroffen, oder es wird viel dünner. Am besten stellt man (nach Hager) dasselbe in einer porzellanenen Infundirbüchse dar, die ganz im Wasserbade hängt, rührt fleissig um, bis die Masse gleichförmig durchscheinend geworden ist.

Ungt. Zinci. Um die Salbe möglichst frisch, weiss und frei von ranzigem Geruch zu haben, bereitet man das dazu nöthige Ugt. rosatum jedesmal frisch und reinigt vor dem Einfassen das Standgefäss jedesmal gründlich. Ein Vorrath auf 4—5 Wochen reichend, ist zu empfehlen.

Oleum Jecoris Aselli. Verschiedene Proben mit bestem Dampfthran und hellbraun blankem Thran ausgeführt ergeben ein Lösungsverhältniss von 1 Theil Oel zu $2^1/_2$ Theil Essigäther.

Oleum Ricini. Die Ph. germ. sagt, dass das Oel nur wenig dicklich sei und sich in jeder Menge Spiritus löse; also bei gewöhnlicher Temperatur + 15° C. Wie verschieden die Löslichkeit des käuflichen Oeles in Spiritus ist, ergiebt sich daraus, dass 4 zu verschiedenen Zeiten bezogene Ricinusölproben, bei + 16°, 18, 21 und 28° C. in der gleichen Menge Spiritus löslich waren. Dagegen gab das in kleinen Flaschen bezogene Castoröl mit englischer Signatur und angeblich durch kalte Pressung erhalten bei + 15° C. eine klare Lösung. Die Pharm verlangt daher wahrscheinlich nur das bei mittlerer Temperatur dargestellte Oel, welches dünnflüssiger ist.

Syrupi. Oefters ist darüber geklagt worden, dass die Pharm. germ. bei einzelnen Syrupen zu viel Zucker oder zu wenig Colatur vorgeschrieben habe. Arbeitet man aber genau, und zwar so, dass man den fertig colirten Syrup nochmals wiegt und das Fehlende durch Nachspülen des Colatoriums mit heissem Wasser ergänzt, so wird im Standgefässe niemals Zucker auskrystallisiren, wenn nur dasselbe geschlossen gehalten wird. Die wein- und weingeisthaltigen Syrupe werden am rationellsten nicht durch Aufkochen, sondern durch Warmstellen und Schütteln in einer Flasche bereitet. Den Zucker pulvert man gröblich und löst er sich ziemlich gut so auf. (*Pharm. Central-Anzeiger. 1874. pag. 107.*).

C. Sch.

C. Bücherschau.

„Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure von C. Neubauer;“ und „Weitere Mittheilungen über die Wirkung der Salicylsäure“ von H. Kolbe, Journ. f. pract. Chem. Bd. 11, Heft 1. 1875.

Wenige Errungenschaften der Chemie aus der jüngsten Zeit haben solches Aufsehen in Fachkreisen erregt, als Kolbe's einfache Darstellungsmethode der Salicylsäure und die Entdeckung ihrer antiseptischen Eigenschaften. Hierdurch scheint unter anderem endlich ein einfaches, billiges und sicheres Mittel gefunden zu sein, den transatlantischen Fleischüberfluss für Europa nutzbar machen zu können. In den chemischen Journalen drängen sich über die Salicylsäure und ihre Eigenschaften Mittheilungen über Mittheilungen, von denen ich besonders obige hervorheben möchte.

Prof. Neubauer in Wiesbaden, der sich um die Weintechnik ohnehin schon sehr verdient gemacht, z. B. durch die von ihm eingeführte Erwärmung auf 65° und dadurch bedingte grosse Haltbarkeit der Rothweine, untersuchte das Verhalten der Salicylsäure gegenüber den Weinhefepilzen.

In mehreren Versuchsreihen wurde Most mit Weinhefe und Salicylsäure versetzt. Als Resultat ergab sich, dass Salicylsäure die Gährung verlangsamt, resp. bei genügender Menge gänzlich verhindert. 100 g. Salicylsäure auf 1000 Liter Most genügen schon, eine Quantität Hefenkeime von 98 g. Trockengewicht vollständig gährungsunfähig zu machen. Es liegen keine genauen Bestimmungen über das Trockengewicht der Hefenkeime vor, welche in 1000 Liter Weinmost enthalten sind; jedoch hält sich Neubauer zu der Annahme berechtigt, dass die Gesammtmenge der Hefenkeime, welche beim Keltern in den Most gelangen, keinesfalls das Trockengewicht von 98 g. pro 1000 Liter erreicht, so dass sicher 100 g. $C^7H^6O^3$, vielleicht viel weniger, genügen um in 1000 Liter Most die Gährung gänzlich zu sistiren. Ebenso vortrefflich bewährte sich die Salicylsäure gegen Schimmelvegetation. Von drei Proben von je 50 C. C. klar filtrirten Most wurde die erste mit Schimmelsporen (von Penicillium glaucum) besäet, die zweite erhielt ausserdem einen Zusatz von 0,0028 g. $C^7H^6O^3$ und die dritte keine Schimmelsporen sondern nur die angegebene Menge Salicylsäure. Auf der ersten Probe hatten sich schon nach 3 Tagen dichte Schimmelrasen gebildet, die nach 2 ferneren Tagen fructificirten; auf der zweiten Probe kamen die ausgesäeten Sporen nicht zur Entwicklung, und die dritte Mostprobe blieb beim offenen Stehen an der Luft, in nächster Nähe üppig vegetirender Schimmelpflanzungen, völlig klar und rein schmeckend, ohne Spur irgend einer Pilzvegetation. Es dürfte kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Weintechnik bald die von Neubauer gegebenen Fingerzeige berücksichtigen wird. Ein Ausschwenken

der Fässer mit einer ganz verdünnten Salicylsäurelösung wird diese gegen jede Schimmelbildung im Innern schützen. Die lästigen Trübungen in Folge von Nachgährungen werden verschwinden, sobald man durch einen geringen Zusatz von Salicylsäure diese Nachgährung beseitigt; u. s. w.

Hieran reihen sich äusserst interessante Mittheilungen Kolbe's über „Wirkungen der Salicylsäure," auf die nicht genug aufmerksam gemacht werden kann.

Kolbe stellte fest, dass die mit der Salicylsäure isomere Oxy- und Paraoxybenzoësäure, wie sie Pilzbildung im Biere nicht zu verhindern vermögen, gleichfalls bei der Gährung des Zuckers duch Hefe sich indifferent verhalten, während 0,5 g. Salicylsäure hinreichen, um die durch 5 g. Bierhefe bewirkte, in Fluss befindliche Gährung von 120 g. Zucker, in 1 Liter H^2O gelöst, aufzuheben. Eine höchst auffallende Erscheinung, dass die isomere Paraoxybenzoesäure, die beim raschen Erhitzen ebenso leicht in CO^2 und C^6H^5OH zerfällt, sich fast genau unter denselben Bedingungen aus CO^2 und C^6H^5OH wieder zusammensetzen lässt, wie die Salicylsäure, und die ferner durch einen einfachen, glatt verlaufenden Umsetzungsprozess direkt aus Salicylsäure hervorgebracht werden kann, der antiseptischen Eigenschaften entbehrt! Dagegen verhielt sich die homologe Kresotinsäure dem Gährungsprozess gegenüber gerade so, wie die Salicylsäure. In Bezug auf ihr Verhalten dem menschlichen Organismus gegenüber constatirte Prof. Kolbe durch Versuche an sich selbst und mehreren seiner Praktikanten, dass sie in Dosen bis 1,5 g. pro Tag ohne jede Unbequemlichkeit genommen werden konnte. Besonders ausgezeichnet erwies sich die Salicylsäure zur Conservirung des Trinkwassers. Neue Fässer wurden mit reinem Trinkwasser gefüllt und mit kleinen Mengen $C^7H^6O^3$ versetzt (im Maximum 1 : 20000). Noch nach 4 Wochen zeigte sich das Wasser vollkommen klar und wohlschmeckend, wogegen Wasser ohne Salicylsäure bereits einen starken Beigeschmack angenommen hatte. Ein für längere Seereisen nicht zu unterschätzendes Faktum. In welch geringster Menge die Salicylsäure das Wasser vor Fäulniss schützt, will Kolbe demnächst feststellen. Gewiss zu beachten ist Kolbe's Mahnung an die Aerzte, die Wirkung der Salicylsäure bei Scharlach, Diphteritis, Masern, Pocken, Syphilis, Dyssenterie, Typhus, Cholera u. a. m. zu prüfen. Von der Haut scheint Salicylsäure nicht resorbirt zu werden, wenigstens konnte Prof. Kolbe nach einem warmen Salicylsäurebade (250 g. auf 250 Kg H^2O) bei verschiedenen im Laufe des Tages gemachten Proben keine Spur davon im Harn nachweisen.

Ein weites Feld scheint sich zu erschliessen für die Anwendung der Salicylsäure. Mögen Chemiker und Aerzte dahin wirken, dass dasselbe gänzlich cultivirt wird, aber frei von Uebertreibungen bleibt.

Geseke im März. Dr. *Jehn.*

Ueber die Bestandtheile des flüssigen Storax und einige Derivate derselben von Dr. Wilh. Miller. München. Theodor Ackermann 1874.

Schon oft ist der Storax Gegenstand von Untersuchungen gewesen und hatte diese neue Arbeit nach den Worten des Verfassers hauptsächlich den Zweck, die von den verschiedenen Chemikern angewandten Methoden unter einander zu vergleichen, womöglich ein geeigneteres Ver-

fahren aufzufinden und die bisher nur angedeuteten, jedoch nicht näher untersuchten Producte einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Der Verfasser hat seine Aufgabe mit vielem Fleisse ausgeführt und ist derselbe auch durch hübsche Resultate belohnt.

Jena. *Julius Hertz.*

Studien und Experimente die Vorbauung der Ansteckungskrankheiten betreffend von Dr. Justinian von Froschauer. Wien 1874. Verlag von Carl Czermack. Buchhandlung für Medicin und Naturwissenschaften. Genossenschaftsbuchdruckerei. Alsterstrasse 32.

In dieser kleinen Schrift, die, wie der Verfasser sagt, den Zweck hat, die öffentlichen Sanitätsverweser zu Experimenten zu veranlassen, werden zuerst die Methoden besprochen, die man bis jetzt zur Vorbauung von Ansteckungskrankheiten angewandt und vorgeschlagen. Darauf geht der Verfasser auf die eigenthümliche Wirkung gewisser giftiger Gase bei Epidemien ein und führt hier eine grössere Anzahl von Belegen für seine Beobachtungen an.

Den Schluss bildet eine Reihe von Experimenten, die mit Lämmern und Kaninchen angestellt worden sind, wobei wirklich überraschende Resultate erhalten wurden.

Jena. *Julius Hertz.*

Die organischen Droguen der neuen deutschen Reichspharmacopöe. Tabellarisch geordnet nach dem Linné'schen System, nebst einem Anhang des Linné'schen Pflanzensystems, einer Uebersicht des natürlichen Systems von Jussieu und der neuesten Eintheilung des Thierreiches. Mit Nachtrag: Erkennung der Verfälschungen. Bearbeitet von Heinrich Max Freyberger, Apotheker. Eichstädt und Stuttgart. Verlag der Krüll'schen Buchhandlung 1874.

Dieses kleine Werk ist eine Pharmacognosie in tabellarischer Form und daher jede einzelne Drogue nur sehr kurz behandelt. Nichts desto weniger ist es dem Verfasser gelungen das wirklich Wesentliche anzugeben und hat er so besonders für Eleven der Pharmacie ein sehr brauchbares Repetitionsbuch geschaffen.

Es ist nur schade, dass das alte Linné'sche System wieder in den Vordergrund geschoben ist, während das natürliche System nur so nebenbei angeführt wird. Meiner Ansicht nach wäre es besser gerade umgekehrt zu verfahren; denn nach dem Stande der heutigen Wissenschaft hat das Linné'sche System nur noch historischen Werth und darf desshalb nicht als Grundlage eines für Anfänger geschriebenen Werkes benutzt werden.

Jena. *Julius Hertz.*

Handverkaufs-Taxe für Apotheker.

Nach rationellen Principien ausgearbeitet und herausgegeben von Dr. *Hartmann*. Dritte vollständig umgearbeitete Auflage. Magdeburg 1875. Commissions-Verlag der Creutz'schen Buchhandlung.

Der durch seine frühere Schrift „Reformords Umsturz etc., sowie durch die früheren Ausgaben seiner Handverkaufstaxe sowohl in pharmaceutischen, wie auch in weiteren Kreisen rühmlichst bekannte Herr Verfasser hat es verstanden die Taxe in ihrer dritten Auflage noch praktischer und handlicher darzustellen, wie dies bei den früheren Ausgaben ohnehin schon der Fall war.

Das vorliegende Werk ist unstreitig ein bis jetzt unübertroffenes Meisterwerk und lässt auf einen durch und durch praktischen Apotheker schliessen, dessen Ideen nicht blos am grünen Tische reifen, sondern der sie auch im Geschäft praktisch erprobt, bevor er dieselben der Oeffentlichkeit übergiebt. Ihm gebührt die Krone!

Mit Recht wünschen wir, dass das vorliegende Werk in keiner Officin fehlen möge und empfehlen es allen Collegen auf's Dringlichste. Druck ist sauber und correct. Papier sehr stark und dauerhaft. Auf Wunsch werden auch gebundene und durchschossene Exemplare geliefert.

Jena im März 1875. *C. F. Schulze.*

Handels-Bericht vom Monat April 1875 von Gehe & Co. in Dresden.

Die Handelsberichte dieses renommirten Hauses gewinnen von Jahr zu Jahr an Umfang und Bedeutung. Besonders die Einleitungen, gewöhnlich irgend einen volkswirthschaftlichen Missstand mit Sachkenntniss und Freimuth behandelnd, sind von allgemeinem Interesse. In diesem Jahr ist es neben anderen speciell das Eisenbahnwesen, über welches Klage geführt wird und sind dazu mehrere Belege und Tabellen angeheftet.

Besondere Beachtung verdienen ferner statistische Notizen, sowie Artikel über zwei Modemittel, deren Zukunftswege allerdings wohl weit auseinander gehen werden, da das eine eine Frucht streng wissenschaftlicher Forschung, das andere, wie es scheint, ein Kind des Reklamenschwindels ist, nemlich Salicylsäure und Jaborandi.

Jena. *E. Geissler.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

3. Band, 6. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat.

(II. Fortsetzung.)

Darstellung des Saponins.

Von Mag. pharm. Johann Christophsohn.

Gröblich gepulverte Wurzel der Gypsophila Struthium wurde mit destillirtem Wasser dreimal wiederholt ausgekocht. Die vereinigten wässrigen Decocte wurden auf dem Wasserbade bis zur Extractconsistenz verdampft und im Trockenofen völlig ausgetrocknet. Das getrocknete und gepulverte wässrige Extract wurde mit Weingeist von 83 % Tr. so lange wiederholt ausgekocht, als der zuletzt gewonnene Auszug beim Erkalten sich noch trübte. Die alkoholischen Decocte wurden siedend heiss filtrirt und liessen beim Erkalten einen gelbbraunen flockigen Körper fallen, welcher auf einem Filter gesammelt und mit Weingeist von 95 % Tr. ausgewaschen wurde. Es ist zweckmässig, die heiss filtrirten alkoholischen Decocte 24 Stunden in den Eiskeller zu stellen und erst dann das ausgeschiedene unreine Saponin aus der stark erkalteten Flüssigkeit durch Filtriren zu entfernen, da hierdurch eine grössere Ausbeute erhalten wird. Auch darf der zum Auskochen des wässrigen Extractes benutzte Alkohol nicht viel schwächer als von 83 % Tr. sein, da sonst viel Saponin gelöst bleibt.

Der mit Weingeist von 95% Tr. gewaschene Niederschlag von unreinem Saponin wird in eine Porzellanschale gebracht und bei etwa 50° C. ausgetrocknet, er stellt dann eine gelblichbraune Masse dar und kann direct auf reines Saponin verarbeitet werden.

Das unreine Saponin der Quillajarinde und der rad. Saponar. rbr. habe ich ebenso wie das der levantischen Seifenwurzel durch Auskochen des wässrigen Extractes mit Weingeist von 83 % Tr. dargestellt, nur muss ich bemerken, dass das rohe Saponin der Quillajarinde dunkler, wie das der levantischen Seifenwurzel, das der rad. Saponar. rbr. nach dem Trocknen fast braun ist.

Zur Darstellung von rohem Saponin aus den Kornradesamen wurde folgendes Verfahren von mir eingeschlagen: Die Kornradesamen wurden zu Mehl gemahlen und getrocknet, hierauf mit rectificirtem Petroleumäther unter öfterem Umschütteln ein paar Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch Abfiltriren und Nachwaschen mit rectificirtem Petroleumäther wurde das Mehl von dem fetten Oel getrennt und dann nochmals getrocknet. Das entfettete Mehl wurde in einen Kolben gebracht und mit Weingeist von 83 % Tr. wiederholt ausgekocht. Die heiss filtrirten alkoholischen Decocte wurden vereinigt und zur Abscheidung des Saponins 24 Stunden in den Eiskeller gestellt. Den ausgeschiedenen flockigen bräunlich gefärbten Körper habe ich auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol von 95 % Tr. nachgewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen erschien das Saponin der Kornradesamen hellbraun gefärbt.

Reinigung.

Zur Reindarstellung des Saponins habe ich die von Payer'sche Reinigungsmethode am geeignetsten gefunden; zwar gelang es mir durch wiederholtes Auflösen des unreinen Saponin in siedendem Alkohol und Entfärben mit Thierkohle ein fast weisses Präparat zu erhalten, doch verdient diese letztere Methode weniger berücksichtigt zu werden, da sehr viel Saponin bei wiederholtem Auflösen in Lösung bleibt und das so erhaltene Product nicht völlig rein erhalten wird.

Auch durch Darstellen und Zerlegen der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff gelingt es fast weisses Saponin zu erhalten, doch sind auch hier recht bedeutende Verluste nicht zu vermeiden, auch wird das Saponin durch die Essigsäure, welche von dem zur Fällung benutzten essigsauren Blei herrührt, theilweise zersetzt. Die von Payer'sche Reinigungsmethode habe ich bevorzugt, weil das Saponin hierdurch schneller gereinigt wird, ohne dass die Verluste bedeutend grösser wären, wie bei den anderen Reinigungsmethoden. Das von mir eingehaltene Verfahren war folgendes: Rohes Saponin wurde in der kleinsten erforderlichen Menge destillirten Wassers gelöst, mit einem Ueberschuss gesättigten Aetzbarytwassers versetzt und gut umgerührt. Der gebildete Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit gesättigtem Aetzbarytwasser so lange nachgewaschen, bis letzteres farblos durchs Filter ging. Hierauf wurde der Niederschlag in destillirtem Wasser gelöst und gewaschene Kohlensäure hindurchgeleitet. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden auf dem Dampfbade erhitzt war, wurde sie von dem ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in wenig destillirtem Wasser gelöst und durch Filtriren von dem kohlensauren Baryt, der sich auch hier noch vorfand, getrennt. Wird das Filtrat bis zur Syrupconsistenz verdampft, und mit starkem Alkohol das Saponin herausgefällt, oder bis zur Trockne verdampft und das Saponin durch siedenden Weingeist ausgezogen, wo es dann beim Erkalten sich ausscheidet, so ist der erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen und Pulvern fast weiss. Das so gewonnene Saponin habe ich noch 2 Mal durch Darstellen und Zerlegen der Barytverbindung weiter gereinigt, da ich die Erfahrung gemacht hatte, dass nur einmal, selbst zweimal gereinigtes Saponin nicht übereinstimmende Resultate bei den Elementaranalysen gaben. Dieses Reinigungsverfahren habe ich bei allen von mir dargestellten Saponinen eingehalten, jedoch hat diese Methode den Mangel, dass das nach ihr gereinigte Saponin nicht barytfrei erhalten wird, weil seine Baryum-Verbindung durch Kohlensäure nicht völlig zerlegt

wird. Es gelingt zwar durch wiederholtes Auskochen des gereinigten Saponins mit Alkohol und Erkaltenlassen den Aschegehalt auf ein Minimum herabzusetzen, aber ganz aschefrei habe ich es doch nicht erhalten können. Um möglichst barytfreies Saponin zu erhalten, habe ich noch folgende Versuche ausgeführt: Der aus rohem Saponin erhaltene Saponinbaryt wurde in destillirtem Wasser vertheilt, $^1/_4$ vom Volumen des Gemisches Alkohol von 83 % Tr. hinzugefügt und Kohlensäure hindurchgeleitet. Der ausgeschiedene kohlensaure Baryt wurde durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, von letzterer der Alkohol abdestillirt und der Rückstand bis zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Lösen in Wasser wurde der kohlensaure Baryt durch Filtriren entfernt und das Filtrat wiederum bis zur Trockne verdunstet. Diesem Rückstande wurde das Saponin durch siedenden Alkohol entzogen, wo es dann beim Erkalten sich als weisser Niederschlag ausschied, der aber auch nicht barytfrei war. Ebensowenig gelang es durch Lösen von Saponin in Alkohol und Fällen des Saponins aus der filtrirten Lösung durch Aetheralkohol, selbiges barytfrei zu erhalten. Zur Entfernung des Baryts aus schon gereinigtem Saponin versuchte ich denselben durch Schwefelsäure herauszuschaffen. Es wurde zu dem Zweck Saponin in Wasser gelöst und vorsichtig Schwefelsäure hinzugesetzt, doch war immer ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure erforderlich, um allen Baryt zu fällen und letzterer konnte nur durch Absetzenlassen von der Flüssigkeit getrennt werden. Die klare Lösung wurde auf dem Dampfbade bis zum Syrup eingemengt und das Saponin durch Alkohol herausgefällt; es hatte aber hierbei schon eine, wenn auch geringe, Zersetzung erfahren, indem es nicht mehr so weiss war wie früher, ich habe daher diese Reinigung in der Folge unterlassen.

Das Saponin der levantischen Seifenwurzel und der Quillajarinde habe ich durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von 95 % Tr. auf einen bedeutend kleineren Aschegehalt bringen können, als bei der rad. Saponar. rbr. und dem Kornradesamen; es standen mir von beiden letztgenannten

Droguen verhältnissmässig nur kleine Mengen zur Verfügung, wesshalb ich für die Elementaranalysen auch nur einmal die Reinigung durch Alkohol ausgeführt habe und vorzog, bei den Analysen den Baryt in Abzug zu bringen.

Ehe ich fortfahre, will ich hier noch bemerken, dass wenn ich in Folgendem die Bezeichnung Saponin gebrauche, stets alle 4 Saponinarten gemeint sind, da ich stets mit allen die betreffenden Versuche ausgeführt habe und sie in diesen Fällen übereinstimmen. Füge ich den Namen der Mutter-Drogue hinzu, so ist für diesen Fall auch nur dieses Saponin gemeint.

Eigenschaften des Saponins.

Das von mir aus den genannten Körpern gewonnene Saponin ist weiss, amorph, leicht zerreiblich, dem Ansehen nach der Stärke sehr ähnlich. Der Geschmack ist anfangs milde, dann brennend und erregt einige Zeit anhaltendes Kratzen im Halse. Der Staub reizt heftig zum Niessen. Das Saponin löst sich in Wasser sehr leicht, die Lösung verhält sich neutral gegen Pflanzenfarben, hat einen eigenthümlichen Geruch und schäumt beim Schütteln stark, selbst wenn sehr wenig Saponin zur Lösung benutzt wurde; in starkem Weingeist ist Saponin schwieriger löslich als in schwachem. Die Löslichkeitsverhältnisse in Weingeist von 80,5 % Tr. bei 23° C. sind folgende

Saponin der Quillajarinde:	Saponin aus der Wurzel von Gypsophila Struthium:	Saponin aus rad. Sapon. rbr.:	Saponin aus den Kornradesamen:
10 CC. einer bei 23° C. gesättigten alkoholischen Lösung liessen beim Verdampfen	10 CC. gesättigter Lösung gaben als Verdunstungsrückstand	10 CC. gesättigter Lösung gaben nach dem Verdampfen	10 CC. gesättigter Lösung gaben nach dem Verdampfen
0,0626 g. Saponin zurück	0,0409 g. Saponin	0,0415 g. Saponin	0,0412 g. Saponin
100 CC. Lösung = 0,626 g.	100 CC. Lösung = 0,409 g.	100 CC. Lösung = 0,415 g.	100 CC. = 0,412 g.

Die etwas grössere Löslichkeit des Saponins der Quillajarinde kommt daher, dass zu diesem Versuch nur einmal durch Baryt gereinigtes Saponin genommen wurde, während

die anderen Saponine dreimal durch Baryt gereinigt waren. In siedendem Alkohol ist das Saponin reichlicher löslich als in kaltem, aber auch hier in starkem Alkohol weniger wie in schwachem; beim Erkalten fällt es zum grossen Theil wieder heraus und stellt dann ein weisses Pulver dar, das, so lange noch Alkohol reichlich vorhanden, durch das Mikroskop gesehen, aus Sphärokrystallen besteht.

Das in dem Alkohol enthaltene Wasser veranlasst das Saponin aus alkoholischer Lösung sich krystallinisch auszuscheiden. Die Krystallbildung tritt sehr schön hervor, wenn man eine heissgesättigte alkoholische*) Lösung erkalten lässt, in kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einer festen Masse, die beim Erwärmen leicht flüssig wird. Wird das aus alkoholischer Lösung ausgeschiedene Saponin getrocknet, so resultirt eine weisse bröckliche Masse, die sich sehr leicht pulvern lässt und dann keine Spur von Krystallisation zeigt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt das Saponin als durchscheinender amorpher Körper zurück, der im Aeusseren dem arabischen Gummi sehr ähnlich ist und nach dem Pulvern von dem durch Alkohol gefällten sich nicht unterscheidet.

Um das Saponin aus Wasser krystallisirt zu erhalten, stellte ich folgende Versuche an: Reines Saponin wurde in Wasser gelöst und der Dialyse unterworfen, nach einem Tage war eine reichliche Menge ins Diffusat übergegangen. Beim Verdunsten des Diffusates anf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure im Vacuo resultirte das Saponin stets als amorphe durchsichtige Masse; auch beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung gewann ich das Saponin nur amorph. Saponin verhält sich demnach bei der Dialyse als Krystalloid, wird aber, selbst nach Reinigung durch Diffusion, nicht leichter zum Krystallisiren gebracht.

Scharling hat einmal, nachdem er ein Jahr eine alkoholische Lösung von Saponin der freiwilligen Verdunstung

*) Zu diesem Versuch darf nicht stärkerer Alkohol als von 83% Tr. genommen werden.

überliess, an der Mündung eines Trichters, mit dem er das Gefäss, welches die alkoholische Lösung enthielt, bedeckt hatte, einige nadelförmige Krystalle erhalten, die ohne Aschenrückstand verbrannten, mir ist es nicht gelungen, durch diese Operation krystallisirtes Saponin zu erhalten, obgleich die alkoholischen Lösungen fast ein Jahr der langsamen freiwilligen Verdunstung überlassen waren.

Zusammensetzung der Saponine.

Bei der Ausführung der Elementaranalysen habe ich stets chromsaures Blei zur Verbrennung benutzt, weil das Saponin beim Erhitzen sich stark aufbläht und gewöhnlich die Verbrennungsröhren bei der Verbrennung im Sauerstoffgase verstopft; auch dauert die Verbrennung im Sauerstoffstrom wegen der geringen Wärmeleitung der Saponinkohle bedeutend länger, während beim Verbrennen mit chromsaurem Blei die Operation gleichmässiger und schneller verläuft.

Das Saponin der levantischen Seifenwurzel enthält 0,87 %, das der Quillajarinde 2,61 %, der rad. Saponar. rbr. 5,29 % und der Kornradesamen 6,25 % Asche.

Das zu Elementaranalysen benutzte Saponin wurde bei 110° C. so lange getrocknet, bis zwei aufeinander folgende Wägungen übereinstimmten.

In folgenden Analysen, wie auch später bei den noch zu beschreibenden Spaltungsversuchen, habe ich stets vollkommen trocknes und aschefreies Saponin gemeint, ich übergehe daher, um Wiederholungen zu vermeiden, die jedesmalige Angabe des nicht getrockneten und aschehaltigen Saponins.

Die Resultate der Elementaranalysen sind folgende:

0,4081 g. Saponin der levantischen Seifenwurzel gaben 0,8123 g. Kohlensäure und 0,3058 g. Wasser. Dies giebt für 100 Theile Saponin folgende Zusammensetzung: 54,284 C 8,325 H 37,391 O.

0,3136 g. Saponin der Quillajarinde gaben 0,6259 g. Kohlensäure und 0,2327 g. Wasser. In Procenten: 54,432 C 8,244 H 37,324 O.

0,2657 g. Saponin der rad. Saponar. rbr. gaben 0,5312 g. Kohlensäure und 0,1992 g. Wasser. In Procenten: 54,524 C 8,330 H 37,146 O.

0,3317 g. Saponin der Kornradesamen gaben 0,6622 g. Kohlensäure und 0,2496 g. Wasser. 100 Theile Saponin enthalten demnach: 54,446 C 8,361 H 37,193 O.

Das Mittel aus diesen 4 Analysen berechnet sich zu 54,4215 C 8,3150 H 37,2635 O.

Folgende Analysen ergeben weniger genaue Resultate, welche sich aber nur durch Fehler bei der Verbrennung erklären lassen. Wie man sieht, bieten aber auch sie Mittelzahlen, welche den obigen nahe kommen.

Saponin aus der levantischen Seifenwurzel.

I. 0,5209 g. Saponin gaben 1,0041 g. Kohlensäure und 0,3667 g. Wasser.

II. 0,6102 g. Saponin gaben 1,1710 g. Kohlensäure und 0,4290 g. Wasser.

III. 0,5155 g. Saponin gaben 1,0473 g. Kohlensäure und 0,3830 g. Wasser.

IV. 0,4425 g. Saponin gaben 0,8783 g. Kohlensäure und 0,3607 g. Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

I.	II.	III.	IV.
52,571 C	52,337 C	55,407 C	54,132 C
7,822 H	7,811 H	8,255 H	9,057 H
39,607 O	39,852 O	36,338 O	36,811 O
100,000	100,000	100,000	100,000

Das Mittel aus diesen 4 Analysen ist folgendes:

53,612 C 8,236 H 38,152 O.

Saponin aus der Quillajarinde.

I. 0,3740 g. Saponin gaben 0,7434 g. Kohlensäure und 0,2743 g. Wasser.

II. 0,2004 g. Saponin gaben 0,4035 g. Kohlensäure und 0,1525 g. Wasser.

III. 0,3473 g. Saponin gaben 0,6913 g. Kohlensäure und 0,2577 g. Wasser.

IV. 0,2895 g. Saponin gaben 0,5858 g. Kohlensäure und 0,2139 g. Wasser.

In Procenten:

I.	II.	III.	IV.
54,210 C	54,913 C	54,286 C	55,186 C
8,149 H	8,455 H	8,244 H	8,209 H
37,641 O	36,632 O	37,470 O	36,605 O
100,000	100,000	100,000	100,000

Diese 4 Analysen ergaben als Mittelzahl:

54,649 C 8,264 H 37,087 O

Saponin der rad. Saponar. rbr.

0,3438 g Saponin gaben 0,6786 g. Kohlensäure und 0,2489 g. Wasser. In Procenten: 53,832 C 8,044 H 38,124 O.

Saponin aus den Kornradesamen.

I. 0,3684 g. Substanz gaben 0,7181 g. Kohlensäure und 0,2697 g. Wasser.

II. 0,3513 g. Substanz gaben 0,7117 g. Kohlensäure und 0,2713 g. Wasser.

Dies giebt auf 100 Theile Saponin:

I. 53,161 C 8,134 H 38,705 O. II. 55,252 C 8,580 H 36,168 O.

Als Mittelzahl dieser beiden Analysen ergiebt sich:

54,206 C 8,357 H 37,437 O.

Das Generalmittel aus den 11 Analysen ist folgendes:

54,117 C 8,251 H 37,632 O.

Es kann hiernach wohl nicht bezweifelt werden, dass die 4 von mir analysirten Saponine gleiche procentische Zusammensetzung haben. Diese Zahlen lassen die von Rochleder aufgestellte Formel des Saponins $C^{64} H^{106} O^{36}$ bedenklich erscheinen.

Spaltung.

Wird Saponin in wässriger Lösung mit verdünnten Mineralsäuren gekocht, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelatinöser Körper aus. Diese Beobachtungen hatten bereits Fremy,*) Scharling, Rochleder, Schwarz und

*) Fremy: Annal. de chim. et de phys. T. 58. pag. 101; Ann. Pharm. Bd. 15. pag. 187.

von Payr, Bolley, Overbeck, Crawfurd, Nathanson u. a. gemacht. Rochleder und Schwarz fanden, dass beim Kochen einer wässrigen Saponinlösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nach der Ausscheidung des gelatinösen Körpers sich in der Flüssigkeit noch eine organische Substanz vorfand, die zwar kein Zucker, doch aber ein demselben nahestehendes Kohlehydrat ist. Sie hielten den gelatinösen Körper für identisch mit der Chinovasäure und nahmen hiernach eine Spaltung des Saponins in Chinovasäure und Kohlehydrat an; auch zeigten sie, dass nicht allein durch Mineralsäuren, sondern auch durch Essigsäure diese Spaltung bewirkt wird. Fremy und Overbeck nannten die bei der Spaltung sich ausscheidende gelatinöse Substanz Aesculinsäure. Overbeck bewies, dass das bei der Spaltung sich bildende Kohlenhydrat wirklich Zucker ist, und schlug gleichzeitig vor, statt Aesculinsäure die gelatinöse Substanz Saporetin zu nennen. Nach Overbeck spaltet sich das Saponin in Saporetin und Zucker.

Bolley stimmt mit der Overbeck'schen Ansicht fast überein; er nimmt eine Spaltung des Saponins durch Säuren in Sapogenin und Zucker an.

Rochleder und Schwarz und später von Payr fanden bei der Fortsetzung ihrer Arbeiten über Saponin, dass das bei der Spaltung durch Säuren erhaltene Kohlenhydrat Zucker ist, dass eine vollständige Ausscheidung von Zucker aus Saponin durch verdünnte wässrige Säuren nicht erzielt werden könne, sondern erst durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Saponin mit Salzsäuregas erfolge. Erst dem so abgetrennten Zersetzungsproducte sprechen sie den Namen Saponin zu. Die grösste Menge Zucker, welche von Payr bei der Spaltung einer wässrigen Lösung von Saponin durch verdünnte Salzsäure erhielt, betrug 62,60 %.

Durch die Erfahrungen genannter Autoren ist demnach eine wenn auch nur theilweise Spaltung des Saponins der levantischen Seifenwurzel durch verdünnte Säuren ausser Zweifel gestellt; es erübrigt daher noch nachzuweisen, ob die von ihnen angegebene Zuckermenge stets erlangt wird und

ob die aus verschiedenem Material gewonnenen Saponine sich bei der Spaltung gleich verhalten. Unter diesen Umständen konnte ich, dem besonders darum zu thun war, die Saponine verschiedener Abstammung mit einander zu vergleichen, von dieser Reaction Nutzen ziehen, mehr als von der in alkoholischer Lösung ausgeführten Zersetzung mit Salzsäure. In der wässrigen Flüssigkeit konnte ich auch den Zucker quantitativ bestimmen, welcher sich bei der zweiten Zersetzung theilweise zersetzt haben würde. Auch konnte ich nach Erkalten der Wassermischung das in der Kälte fast ganz unlösliche Spaltungsproduct direct abfiltriren.

Da die von mir dargestellten Saponine bei der elementaren Zusammensetzung ganz übereinstimmende Resultate ergaben, so mussten, wenn sie identisch waren, auch ihre Spaltungsproducte quantitativ übereinstimmen.

Im Verlauf meiner Untersuchungen habe ich gefunden, dass die Schwefelsäure sich weniger gut zu diesen Spaltungsversuchen eignet wie die Salzsäure; erstere giebt nicht gleiche Mengen der abgespaltenen Körper, während letztere viel besser stimmende Zahlen für die erwähnten Körper finden lässt, also leichter und vollständiger die Zersetzung bewirkt.

Zur Ausführung der Spaltungsversuche wurde Saponin in Wasser gelöst, etwa in dem Verhältniss 1 : 100 Wasser. Die Lösung wurde mit 3 CC. officineller Salzsäure angesäuert und eine Stunde unter Erneuern des verdampften Wassers und allmähligem Hinzufügen von 3 bis 4 CC. Salzsäure gekocht. Schon nach kurzer Zeit schieden sich weisse gelatinöse Flocken aus, auch konnte gleichzeitig mit dem Beginn der Ausscheidung der gelatinösen Flocken die Gegenwart von Zucker constatirt werden.

Es ist nöthig, dass die Mischung während des Kochens beständig umgerührt wird, da bei Vermeidung dieser Vorsichtsmassregel leicht Flüssigkeit aus dem Gefäss geschleudert wird.

Nach dem Erkalten wurde der gelatinöse Körper auf ein tarirtes Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, bei 110° C. so lange getrocknet, bis zwei auf einander fol-

gende Wägungen übereinstimmten. Das zum Auswaschen benutzte Wasser wurde mit dem vom Sapogenin befreiten Filtrate vereinigt und in ihnen nach der Fehling'schen Methode der Zuckergehalt bestimmt.

0,3268 g. Saponin der Gypsophilawurzel gaben bei der Spaltung durch Salzsäure 0,1157 g. Sapogenin = 35,4 %.

10 CC. Fehling'sche Lösung brauchten von der auf 100 CC. verdünnten Flüssigkeit 23,8 CC., um reducirt zu werden. 23,8 CC. = 0,05 g. Zucker und 100 CC. Flüssigkeit = 0,2100 g. Zucker, demnach gab reines Saponin 64,3 % Zucker.

0,6146 g. Saponin der Gypsophilawurzel gaben 0,2195 g. Sapogenin = 35,7 %; 25,5 CC. der auf 200 CC. verdünnten Flüssigkeit enthielten 0,05 g. Zucker; 200 CC. = 0,3921 g. Zucker. Dieses giebt auf 100 Theile Saponin 63,8 Zucker.

0,3520 g. Saponin der Quillajarinde giebt 0,1260 g. Sapogenin oder 35,8 %.

22,3 CC. Flüssigkeit nach vorhergehender Verdünnung der ganzen Flüssigkeitsmenge auf 100 CC. enthielten 0,05 g. Zucker. 100 CC. demnach 0,2242 g. Zucker und 100 g. Saponin 63,7 Zucker.

0,6625 g. Saponin der Quillajarinde gaben 0,2398 g. Sapogenin = 36,2 %.

Von der auf 150 CC. verdünnten Flüssigkeit waren 17,8 CC. erforderlich, um 10 CC. Fehling'sche Lösung zu reduciren. 150 CC. Flüssigkeit = 0,4213 g. Zucker oder 100 g. Saponin 63,6 g. Zucker.

0,5228 g. Saponin der rad. Saponar. rbr. gaben bei der Spaltung 0,1877 g. Sapogenin = 35,9 %.

10 CC. Fehling'sche Lösung brauchten zur Reduction der auf 100 CC. verdünnten Flüssigkeit 15,1 CC. 100 CC. = 0,3311 g. Zucker oder Saponin = 63,3 % Zucker. 0,3386 g. Saponin der Samen von Agrostemma Githago gaben 0,1215 g. Sapogenin = 35,9 %.

10 CC. Fehling'sche Lösung bedurften zur Reduction 23,2 CC. der auf 100 CC. verdünnten Flüssigkeit. 100 CC. = 0,2155 g. Zucker oder Saponin = 63,6 % Zucker.

Der besseren Uebersicht wegen habe ich die Resultate der Spaltung des Saponins durch verdünnte Salzsäure in folgender Tabelle zusammengestellt:

Spaltung des Saponins in wässriger Lösung durch Salzsäure.

(Die Gewichtsmengen sind in Grammes ausgedrückt.)

	Gewichtsmenge des bei 110° C. getrockneten u. aschenfr. Sapon.	Sapogenin.	Zucker.	Sapogenin in %.	Zucker in %.	Verlust der angewendeten Saponinmenge.	Verlust in %.
	0,3520	0,1260	0,2242	35,8	63,7	0,0018	0,5
Saponin d. Quillajarinde	0,6625	0,2398	0,4213	36,2	63,6	0,0014	0,2
Saponin aus der Wurzel von Gypsophila Struthium	0,3268	0,1157	0,2100	35,4	64,3	0,0011	0,3
	0,6146	0,2195	0,3921	35,7	63,8	0,0030	0,5
Saponin aus der Wurzel von Saponaria officinalis	0,5228	0,1877	0,3311	35,9	63,3	0,0040	0,8
Saponin aus den Samen der Agrostemma Githago	0,3386	0,1215	0,2155	35,9	63,6	0,0016	0,5

Es ist demnach bewiesen, dass die Zersetzung beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser eine glattverlaufende ist. Ich darf ferner behaupten, dass sie, weil sie bei allen von mir dargestellten Saponinen in gleicher Weise eintritt, den Beweis für die chemische Identität dieser liefert.

Nach Rochleder lässt sich das Saponin durch Kochen einer wässrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure nicht vollkommen spalten. Er betrachtet das so erhaltene Product als Sapogenin mit einem Zuckerrest, welcher je nach der Zeit der Einwirkung zu einem oder mehreren Atomen vorhanden sein kann. Zum Zweck der vollständigen Spaltung wurde das durch verdünnte Säuren abgeschiedene Sapogenin in wasserfreiem Alkohol gelöst und durch die siedende Lösung einige Stunden Salzsäuregas geleitet. Die Flüssigkeit färbte sich braun und es schieden sich weisse Krystalle aus, welche Rochleder für das wahre Sapogenin hält.

Mir ist es nicht gelungen, selbst durch tagelanges Durchleiten von Salzsäuregas durch eine siedende Lösung von

gelatinösem Sapogenin in absolutem Alkohol diese weissen Krystalle zu erhalten.

Das von mir durch Spaltung einer wässrigen Lösung von Saponin mittelst Salzsäure erhaltene Sapogenin stellt eine weisse Masse dar, die nach dem Trocknen sich in ein weisses Pulver zerreiben lässt, in Wasser gar nicht oder äusserst schwierig löslich ist, in Alkohol sich aber löst und zwar in wasserfreiem schwieriger als in wasserhaltigem. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung zeigt es krystallinische Structur. Mit weingeistiger Kalilösung gehen alle von mir untersuchten Sapogenine eine Verbindung ein, der durch Behandeln mit Wasser das Kali wieder entzogen werden kann. In heisser concentrirter Essigsäure löst sich das Sapogenin und fällt beim Erkalten der Lösung wieder heraus. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, färbt es sich prachtvoll violett, welche Färbung einige Stunden anhält; nach Verlauf von 24 Stunden erscheint es schmutzig braun gefärbt (Unterschied von Schmiedeberg's*) Digitoresin, welches mit Schwefelsäure nur gelb wird).

Dass durch längeres Kochen einer wässrigen Saponinlösung mit verdünnter Salzsäure eine ziemlich vollständige Spaltung des Saponins erfolgt, geht aus den von mir vorher besprochenen Versuchen hervor und im Hinblick hierauf habe ich es unterlassen, auch die in Alkohollösung durch Salzsäure bewirkte Spaltung zum Gegenstand quantitativer Versuche zu machen.

Gestützt auf die Thatsache, dass Saponin der Wurzel von Gypsophila Struthium der Wurzel von Saponaria officinalis, der Quillajarinde und der Samen von Agrostemma Githago eine gleiche elementare Zusammensetzung haben, dass ferner das Saponin dieser Droguen bei der Spaltung durch verdünnte Säuren in Sapogenin und Zucker zerfällt und dass die Mengen der abgespaltenen Körper relativ gleich sind, glaube ich mit Gewissheit annehmen zu können, dass das

*) Schmiedeberg: Arch. f. experiment. Path. und Pharmakol. Bd. 3. pag. 16.

Saponin dieser Körper identisch ist und dass Differenzen, welche bisher bei den Analysen des Saponins vorkommen, nur den Mangel an Reinheit des zu denselben benutzten Materials zuzuschreiben sind.

Zersetzungen des Saponins.

Werden meine Saponine auf einem Platinblech erhitzt, so blähen sie sich auf, ohne vorher zu schmelzen und verbrennen mit stark russender Flamme unter Verbreitung eines dem Caramel ähnlichen Geruches. Wird Saponin mit gesättigter alkoholischer Salzsäurelösung in einem Glasrohr eingeschmolzen und im Wasserbade bei 100° C. erhitzt, so hat sich die Flüssigkeit schon in 5 bis 6 Stunden dunkel gefärbt und enthält einen schwarzen Körper fein vertheilt, der wahrscheinlich durch Humification des bei der Spaltung gebildeten Zuckers entstanden ist. Wird der flüssige Theil abfiltrirt, so ist er von dunkelbrauner Farbe und scheidet auf Zusatz von Wasser gefärbtes Sapogenin aus, welches durch Lösen in Alkohol und Entfärben mit Thierkohle farblos erhalten werden kann. Rochleder und v. Payr fanden, dass rohes, durch Barytwasser nicht gereinigtes Saponin gegen Kalihydrat ein anderes Verhalten zeigte wie gereinigtes Saponin. Sie lösten rohes Saponin in Kalilauge, verdampften die Lösung bis zur Honigconsistenz und lösten den Rückstand in einer geringen Quantität Wasser. Die Lösung gab auf Zusatz von Alkohol gelbe klebrige Klumpen und eine klare Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren und Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weissen Körper fallen liess, der durch Lösen in sehr wasserhaltigem erwärmten Weingeist beim Erkalten in farblosen Krystallen sich ausschied. Mir ist es nicht gelungen, aus reinem Saponin durch Einwirken von Kalilauge diese Producte zu erhalten.

Reactionen.

Folgende Reactionen sind von mir mit allen 4 Saponinarten angestellt worden. Fehling'sche Kupferlösung wird

durch eine wässrige Lösung von Saponin nicht verändert; erst durch längeres Kochen erfolgt spurweise Reduction.

Kalte verdünnte Säuren sind ohne Wirkung auf Saponin.

Lösungen von Kali und Natron, sowie deren Carbonate und Bicarbonate geben farblose Lösungen, die beim Schütteln schäumen; ebenso verhält sich auch Ammoniak.

Aetzbarytwasser giebt mit concentrirter wässriger Saponinlösung einen weissen Niederschlag, der in überschüssigem Barytwasser fast unlöslich, in Wasser dagegen löslich ist.

Chlorbaryum, salpetersaurer Baryt, neutrales essigsaures und salpetersaures Blei, Eisenchlorid, salpetersaures Silber, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Platinchlorid geben mit wässriger Saponinlösung keinen Niederschlag. Bleiessig giebt einen weissen Niederschlag, der in Essigsäure und Salpetersäure löslich ist.

Starker Weingeist fällt Saponin aus concentrirter wässriger Lösung weiss. Salzsäure und Essigsäure erhöhen die Löslichkeit des Saponins in Alkohol.

Wird Saponin mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färbt es sich nach kurzer Zeit roth, vertheilt man durch Reiben das Saponin gleichmässig in der Schwefelsäure, so erhält man eine prachtvoll rein rothe Lösung, die nach kurzer Zeit von den Rändern aus allmählig durch die ganze Flüssigkeit einen Stich ins Violette annimmt und sich dann kirschroth und zuletzt violett färbt. Nach 24 stündigem Stehen hat sich ein schmutzig graubrauner Körper ausgeschieden. Wird zu der Lösung des Saponins in concentrirter Schwefelsäure Kaliumbichromat hinzugesetzt, so verschwindet die rothe resp. kirschrothe und violette Farbe und die Flüssigkeit erscheint nun schön grasgrün gefärbt; nur bei unreinem Saponin erhält man auf Kaliumbichromat-Zusatz eine schmutzig grüne Färbung.

Physiologische Reactionen.

Herr Professor Dr. Dragendorff*) hatte schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass reines Saponin weni-

*) Dragendorff: Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte 1872. pag. 48.

ger energisch auf die Herzthätigkeit etc. einwirke, wie unreines.

Auch ich beobachtete, dass unreines resp. käufliches Saponin bei subuctanen Injectionen an Fröschen schneller eine Abnahme der Herzthätigkeit hervorrief, als das von mir dargestellte Saponin. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass nicht vollkommen reines Saponin noch einen zweiten Körper enthielt, dem die verlangsamende Wirkung der Herzthätigkeit in grösserem Maasse zukommt, wie dem reinen Saponin. Wäre dieses der Fall, so mussten die Rückstände, welche bei der Reinigung des Saponins resultirten, diesen Körper reichlicher enthalten.

Um die Anwesenheit dieser Beimengungen zu constatiren, habe ich folgende Versuche eingeschlagen: Rohes Saponin wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit gesättigtem Barytwasser versetzt, der Saponinbaryt durch Filtriren entfernt und auf Saponin weiter verarbeitet. Das Filtrat wurde durch Kohlensäure zerlegt und der kohlensaure Baryt abfiltrirt. Die Flüssigkeit war jetzt weingelb gefärbt, da der kohlensaure Baryt einen grossen Theil des Farbstoffes mit niedergerissen hatte; sie wurde auf dem Dampfbade bis zum Extract eingedampft, dieses in Wasser gelöst, von kohlensaurem Baryt abfiltrirt und das Filtrat auf dem Dampfbade bis zur Extractconsistenz eingemengt. Der Rückstand hat eine hellbraune Farbe und löst sich leicht in Wasser.

Herr Professor Dr. Böhm war so freundlich, auf meine Bitte, einige physiologische Experimente mit den von mir dargestellten Saponinen, sowie auch mit den Extracten, welche die Verunreinigungen des Saponins enthielten, an Fröschen auszuführen. Die Ergebnisse seiner Versuche sind folgende:

„Die Wirkung der Saponine ist im Allgemeinen keine sehr energische und wenig charakteristisch. Krämpfe oder Zuckungen ruft keines derselben hervor, dagegen erzeugen sie alle in mehr oder weniger langen Zeiträumen Lähmung der willkürlichen Bewegungen ohne Alteration der Nerven und Muskelerregbarkeit (also neutrale Lähmung). In den Magen von Fröschen gebracht, erzeugen die Lösungen aller

vier Saponinarten nach circa 20 Minuten heftige Brechbewegungen und lähmen auch von diesem Organe aus allmählig das Nervensystem, wenn auch langsamer als von den Lymphsäcken aus.

Die Wirkung aufs Herz ist bei keiner der Saponinarten deutlich zu erkennen, obwohl sie alle in 2 bis $2^1/_2$ Stunden eine unbedeutende Verlangsamung der Herzschläge hervorrufen.

Die Verunreinigungen der Saponine zeigten fast alle deutliche Herzwirkung, namentlich das der Quillajarinde, weniger das aus Agrostemma Githago. Gleichzeitig aber lähmten sie auch wie die Saponine die willkürlichen Bewegungen.

Locale Wirkungen konnten bei keinem der Präparate ermittelt werden, wenn sie in die Lymphsäcke gebracht wurden (keine Blutaustritte, Röthungen und dergl.), wohl aber scheint die Application auf Schleimhäute als localer Reiz für dieselben zu wirken (Röthung; Brechbewegung). Durch die Resultate obiger Versuche gewinnt die Annahme bedeutend an Wahrscheinlichkeit, dass in den von mir bearbeiteten Droguen noch ein zweiter Stoff enthalten sei, dem eine stärkere Herzwirkung als dem Saponin eigen ist. Zwar enthielten die zu obigen Experimenten benutzten Verunreinigungen der Quillajarinde und der Kornradesamen noch etwas Baryt (3,3 % — 6,7 % der Trockensubstanz), doch war der Barytgehalt viel zu gering, um allein die Herzwirkungen hervorzurufen.

Quantitative Bestimmung des Saponingehaltes einiger Droguen.

Auf das Verhalten einer concentrirten wässrigen Lösung von Saponin gegen Barytwasser, mit demselben zusammengebracht einen Niederschlag zu geben, der in gesättigtem Barytwasser fast unlöslich ist, habe ich eine Methode der quantitativen Bestimmung des Saponins basirt. Zur Controle dieser Methode habe ich eine zweite in Anwendung gebracht, welche auf die Spaltung des Saponins durch verdünnte Salz-

säure in Sapogenin und Zucker sich gründet. Da ich nach beiden Methoden recht gute und mit einander übereinstimmende Resultate erhielt, so schienen sie für die quantitative Bestimmung des Saponins vollkommen brauchbar zu sein. Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Eine gewogene Menge der gröblich gepulverten Drogue wurde 3 Mal mit destillirtem Wasser ausgekocht, die vereinigten wässrigen Decocte wurden, da sie sehr langsam filtrirten, auf dem Wasserbade durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht, mit Alkohol versetzt und filtrirt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol von 83 % Tr. wiederholt ausgekocht, die alkoholischen Decocte wurden heiss filtrirt und mit dem Filtrat des wässrigen Decoctes vereinigt. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf ein kleines Volumen verdampft und mit gesättigtem Barytwasser versetzt, gut umgerührt und der ausgeschiedene Saponinbaryt auf einem getrockneten tarirten Filter gesammelt. Dieser Niederschlag wurde so lange mit gesättigtem Barytwasser ausgewaschen, bis letzteres farblos durchs Filter ging, hierauf wurde er zuerst bei 100° C. hernach bei 110° C. so lange getrocknet, bis zwei aufeinander folgende Wägungen keine Differenzen zeigten. Die letzte Wägung wurde notirt und ergab nach Abzug des Filtergewichtes die Saponinbarytmenge.

Der Saponinbaryt wurde nun nebst Filter in einen tarirten Porzellantiegel gebracht und so lange auf der Weingeistlampe geglüht, bis die Asche weiss war, sie bestand aus kohlensaurem Baryt und wurde nach dem Erkalten über Schwefelsäure und Ermitteln ihres Gewichtes von dem Saponinbaryt in Abzug gebracht. Der Rest repräsentirte die Menge des verbrannten Saponins. Zur Bestimmung des Saponingehaltes der Kornradesamen musste, da die Samen sehr stärkereich sind und ein völliges Erschöpfen durch Wasser zeitraubend ist, das Verfahren etwas modificirt werden. Zu dem Zweck wurde eine gewogene Menge gemahlener, lufttrockener Samen mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Die vereinigten Decocte wurden heiss filtrirt und der Alkohol

abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Aether von fettem Oel befreit und das entfettete Saponin wurde nun in Wasser gelöst, mit gesättigtem Barytwasser gefällt und nun das vorhin beschriebene Verfahren wieder eingehalten. In folgenden Droguen habe ich das Saponin quantitativ bestimmt:

1) Quillajarinde.

2) Zwei Wurzelexemplare der Gypsophila Struthium.

Bei der Gypsophilawurzel stellte sich heraus, dass nicht alle Wurzeln einen gleichen Saponingehalt führen, obgleich die beiden von mir untersuchten Wurzeln der Grösse und dem sonstigen Aussehen nach vollkommen übereinstimmten.

3) Käufliche Wurzel der Saponaria officinalis.

4) Samen von Agrostemma Githago.

5) Alte Wurzeln der Saponar. officinalis aus der pharmacognostischen Sammlung des hiesigen pharmaceutischen Institutes.

6) Alte Wurzeln und Stengelreste von Saponaria officinalis.

7) Aeltere Rhizome von Saponar. officin. Die Resultate der Bestimmungen sind der Kürze und besseren Uebersicht wegen in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Es könnte hier der Einwand gemacht werden, dass der Abzug der Asche von Saponinbaryt, ungenaue Resultate liefere, da bei ihr aus dem Saponin stammende Kohlensäure mitgewogen wird, demnach die Menge des Saponins etwas zu niedrig gefunden werde. Letzteres ist richtig, aber der Fehler kann im Hinblick auf das hohe Aequivalentgewicht des Saponins und wie auch die nach der zweiten Methode ausgeführten Versuche beweisen, nicht gross sein. Da die Zusammensetzung des Saponinbaryts wegen dessen Leichtzersetzlichkeit nicht bestimmt werden kann, muss ich unterlassen, hier eine Correctur in Vorschlag zu bringen.

Zur Bestimmung des Saponingehaltes durch Spaltung des Saponins sind folgende Droguen von mir bearbeitet worden:

Quantitative Bestimmung des Saponingehaltes der Droguen durch Baryt.

(Die Gewichtsmengen sind in Grammen ausgedrückt.)

Droguen.	Lufttrockne Drogue.	Bei 110° C. getrocknete Drogue.	Wassergehalt.	Wassergehalt in %.	Saponinbaryt bei 110° C. getrocknet.	Asche.	Saponin.	Saponin in %.
Quillajarinde	10	8,7250	1,2750	12,750	1,8441	1,1015	0,7426	8,51
	10	8,7250	1,2750	12,750	1,9695	1,1985	0,7710	8,83
Wurzel d. Gypsophila Struthium aus	10	8,8236	1,1764	11,764	2,4907	1,1968	1,2939	14,66
d. pharmacognostischen Sammlung	10	8,7401	1,2599	12,599	2,4396	1,1701	1,2695	14,52
Wurzel d. Gypsophila Struthium aus	10	8,6841	1,3159	13,159	2,5422	1,4035	1,1387	13,11
einer Apotheke in Curland	10	8,6841	1,3159	13,159	2,7290	1,5565	1,1725	13,50
Käufliche rad. Sapon. rubr.	10	8,8728	1,1272	11,272	1,3815	0,9565	0,4250	4,78
Samen von Agrostemma Githago	10	8,6842	1,3158	13,158	1,3796	0,7892	0,5904	6,80
	10	8,6842	1,3158	13,158	1,3272	0,7588	0,5684	6,54
Saponaria rubra, alte Wurzel aus								
d. pharmacognostischen Sammlung	10	8,8595	1,1405	11,405	1,4653	0,9678	0,4975	5,61
Saponaria rubra, alte Wurzel mit	10	8,7170	1,2830	12,830	1,3618	0,9593	0,4025	4,62
Stengelresten	10	8,7170	1,2830	12,830	1,3848	0,9651	0,4197	4,81
Saponaria rubra, alte Rhizome	10	8,6762	1,3238	13,238	1,2795	0,9068	0,3727	4,29
	10	8,6762	1,3238	13,238	1,2215	0,8273	0,3942	4,54

1) Quillajarinde.

2) Die schon vorhin erwähnten beiden Wurzelexemplare der Gypsophila Struthium.

3) Käufliche Wurzel der Saponar. officin.

4) Kornradesamen.

Da die Resultate mit denen der Barytfällung übereinstimmten, so hielt ich es für überflüssig, auch die anderen vorhin erwähnten Droguen in Arbeit zu nehmen.

Das Verfahren, welches bei der Saponinbestimmung durch Spaltung eingehalten wurde, ist folgendes:

Der durch Barytwasser aus dem nach voriger Methode erhaltenen wässrigen Auszuge gefällte Saponinbaryt wurde mit Hilfe von Salzsäure in Wasser gelöst. Durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure wurde der Baryt herausgefällt, durch Filtriren entfernt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Waschwasser wurde mit dem stark sauren Filtrat vereinigt und eine Stunde unter häufigem Umrühren gekocht. Das ausgeschiedene Sapogenin wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, hierauf sammt dem Filter in einen kleinen Kolben gebracht und mit Alkohol von 83 % Tr. wiederholt ausgekocht. Der Alkohol wurde verdunstet und das zurückgebliebene Sapogenin bei 110° C. so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme zu bemerken war.

Da 100 Theile Saponin bei der Spaltung im Mittel 35,8 Theile Sapogenin gaben, so liess sich aus der erhaltenen Sapogeninmenge leicht der Saponingehalt der Drogue berechnen.

Zur Bestimmung des Saponingehaltes der Kornradesamen wurde wie in voriger Methode die wässrige Lösung des alkoholischen durch Aether entfetteten Auszuges benutzt.

Die Resultate dieser Bestimmungsmethode sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Quantitative Bestimmung des Saponingehaltes der Droguen durch Spaltung mit Salzsäure.

(Die Gewichtsmengen sind in Grammen ausgedrückt.)

Droguen.	Lufttrockne Drogue.	Bei 110° C. getrocknete Drogue.	Wassergehalt.	Wassergehalt in %.	Sapogenin bei 110° C. getrocknet.	Sapogenin in %.	Saponin.	Saponin in %.
Quilajarinde	20	17,450	2,550	12,75	0,5513	3,15	1,5399	8,82
Wurzel der Gypsophila Struthium aus d. pharmacognostisch. Sammlung	20	17,6472	2,3528	11,760	0,9538	5,40	2,6642	15,0
Wurzel der Gypsophila Struthium aus einer Apotheke in Curland	10	8,6841	1,3159	13,159	0,4115	4,74	1,1494	13,2
Käufliche rad. Sapon. rbr.	40	35,4910	4,5090	11,2725	0,6470	1,82	1,8072	5,09
Kornradesamen	10	8,6842	1,3158	13,158	0,2023	2,33	0,5651	6,51

Anhang über das Senegin.

Wie ich schon zu Anfang meiner Arbeit erwähnte, habe ich auch die Senegawurzel in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Dass ich das Senegin nicht gemeinsam mit dem Saponin abgehandelt habe, geschah aus dem Grunde, weil ich zu wenig Senegin besass, um eingehende Versuche mit demselben ausführen zu können; auch hinderte mich der hohe Preis der Senegawurzel grosse Mengen derselben in Arbeit zu nehmen. Die schon von Buchholz,*) Pfaff**) und Bolley***) ausgesprochene Ansicht, dass Senegin einerlei mit Saponin sei, haben mich bei meiner Arbeit geleitet. War das Senegin wirklich identisch mit Saponin, so musste es gelingen, dasselbe nach derselben Methode wie Saponin aus der Senegawurzel zu erhalten.

*) Buchholz: Taschenbuch 1811. pag. 33.

**) Pfaff: System der Materia med. Bd. 2. pag. 110.

***) Bolley: Annal. der Pharmacie. Bd. 90. pag. 221. (1854).

Das Verfahren, welches ich einschlug, um Senegin darzustellen, unterscheidet sich nur wenig von dem zur Darstellung des Saponin benutzten.

Gröblich gepulverte Senegawurzel wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, die vereinigten wässrigen Decocte bis zum Extract eingedampft und dieses mit Alkohol von 83% Tr. wiederholt ausgezogen. Die heiss filtrirten alkoholischen Decocte liessen beim Erkalten aber keine Flocken fallen, wie dieses bei den Seifenwurzeln der Fall war. Von den vereinigten alkoholischen Decocten wurde nun der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in einer geringen Menge Wasser gelöst und mit gesättigtem Barytwasser versetzt. Der entstandene Niederschlag war hellbraun gefärbt, er wurde durch Filtriren getrennt, in Wasser vertheilt und längere Zeit mit Kohlensäure behandelt. Die Flüssigkeit wurde hierauf einige Stunden auf dem Dampfbade erwärmt und von dem ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt, die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz abgedampft und wieder mit gesättigtem Barytwasser versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag von Seneginbaryt war jetzt bedeutend heller gefärbt, wie der bei der ersten Fällung erhaltene, er wurde wieder in wässriger Lösung durch Kohlensäure zerlegt, hierauf wurde die Operation in derselben Weise ausgeführt, wie schon vorhin beschrieben; es war indess nöthig, dass noch ein drittes und viertes Mal die Barytfällung wiederholt wurde, bevor das letzte Product farblos zu erhalten war. Dieses wurde nach dem Abfiltriren des kohlensauren Baryts zur Trockne verdampft, hierauf in einen Kolben gebracht und mit Alkohol von 95 % Tr. ausgekocht. Beim Erkalten der heiss filtrirten alkoholischen Lösung scheiden sich weisse Flocken aus, die dem Saponin sehr ähnlich waren.

Die bei der Reinigung des Senegins zurückgebliebenen barythaltigen Flüssigkeiten wurden vereinigt, durch Kohlensäure zerlegt, bis zum Extract verdampft, welches nun wieder in Wasser gelöst, filtrirt und wieder bis zum Extract ein-

gedampft wurde. Dieses Extract, das in dünner Schicht durchsichtig und von gelblichbrauner Farbe ist, wurde so wie das Senegin zu physiologischen Reactionen an Fröschen benutzt.

Das Senegin zeigte so dargestellt folgendes Verhalten: Es ist weiss, amorph, schmeckt anfangs milde, dann kratzend, löst sich leicht in Wasser zu einer neutralen farblosen Flüssigkeit, die beim Schütteln schäumt; in Alkohol ist es schwer löslich, in concentrirter wässriger Lösung wird es durch Barytwasser und Bleiessig gefällt, verdünnte Salzsäure scheidet beim Kochen gelatinöse weisse Flocken aus.

Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt das Senegin in sofern eine geringe Verschiedenheit vom Saponin, als es viel schneller violett wird.

Die physiologischen Versuche, welche auch hier Herr Professor Böhm die Güte hatte auszuführen, ergaben folgende Resultate:

Die kleine Menge Senegin, welche Herr Professor Böhm von mir erhielt, fand er ganz unwirksam. — „Die Verunreinigungen zeigten deutliche Herzwirkung."

Die quantitative Bestimmung des Senegins in der Senegawurzel gab nach derselben Methode wie bei der Seifenwurzel folgende Resultate: 10 g. feuchte Wurzel = 8,5910 g. trockne Wurzel lieferte durch Fällung des filtrirten und eingeengten wässrigen Decoctes mit Barytwasser, einen Niederschlag von Seneginbaryt, der auf einem Filter gesammelt, bei 110° C. getrocknet 0,8797 g. betrug. Nach dem Glühen hinterblieben 0,6670 g. Asche, es waren verbrannt 0,2127 g. Senegin = 2,48 % Senegin.

10 g. Senegawurzel = 8,5910 g. trockne Wurzel, in derselben Weise behandelt, gaben 0,8809 g. Seneginbaryt, der nach Abzug der beim Verbrennen zurückbleibenden Asche von 0,6670 g. 0,213 g. betrug = 2,49 % Senegin.

20 g. lufttrockne gepulverte Senegawurzel = 17,804 g. trockne Wurzel gaben beim Zerlegen der Barytverbindung durch Salzsäure, Fällen des Baryts durch Schwefelsäure, Abfiltriren des schwefelsauren Baryts und Sammeln der beim Kochen sich ausscheidenden Flocken, welche bei 110° C.

getrocknet wurden, 0,1495 g. Sapogenin, das, wenn das Senegin sich in gleichem Verhältniss wie Saponin spaltet, 0,4176 g. Senegin betragen würde oder 2,34 %.

Wie zu ersehen, stimmen auch hier die Mengen des nach beiden Methoden bestimmten Senegins fast überein. Es könnte beinahe angenommen werden, dass das nach der Darstellungsmethode von Saponin gewonnene Senegin mit demselben identisch ist, da fast alle Eigenschaften gleiche sind. Leider konnte ich aus Mangel an Material keine Elementaranalyse ausführen, die weitere Aufklärung über die Stellung des Senegins zum Saponin hätte geben können.

Zur nähern Kenntniss des Dynamits.

Von R. Bender in Coblenz.

Eine Dynamitpatrone hatte Anlass gegeben zu der in böswilliger Absicht vollführten theilweisen Zerstörung eines Gebäudes. Von der hiesigen richterlichen Behörde wurde in Folge dessen die Frage an mich gestellt, welche Menge Dynamit nothwendig sei eine Explosion hervorzurufen und auf welche Art eine solche entstehen kann. Das Resultat der Nachforschungen über den fraglichen Gegenstand ergab folgendes:

Dynamit stellt ein geruchloses, bräunliches Pulver dar, fühlt sich etwas fettig an und besteht aus 75 Procent Nitroglycerin und 25 Procent Kieselerde sog. Infusorienerde. A. Nobel stellte das im Jahre 1847 von Sobrero in Paris entdeckte Nitroglycerin zuerst fabrikmässig dar und führte es 1862 als Sprengmaterial in die Technik ein. Dieses Nitroglycerin wurde anfangs mit gewöhnlichem Sprengpulver gemischt, zu Steinsprengungen benutzt. Indem dasselbe die Zwischenräume zwischen den Pulverkörnern ausfüllt und mit dem Pulver gleichzeitig explodirt, verdreifacht es die Wirkung der Ladung. Im Verfolge seiner Experimente erkannte Nobel, dass das Sprengöl auch allein zum Sprengen gebraucht werden könne, wenn man den Zünder mit Pulver umgab,

erkannte ferner, dass die bei der Explosion entwickelte Kraft diejenige des Pulvers bei gleichem Gewichte um das Sechsfache übertraf. — Bei der Verbrennung, welche bei 180° C. eintritt, gaben 100 Theile Nitroglycerin:

Wasser	20 Theile.
Kohlensäure	58 „
Sauerstoff	3,5 „
Stickstoff	18,5 „

Was nun die Art der Ladung und Entzündung beim Sprengen mit Sprengöl anbetrifft, so wird in das Bohrloch zunächst eine Ladung Sprengöl gegeben, in dieses wird eine Zündschnur gesenkt, welche an ihrem untern Ende das Zündhütchen trägt, der obere freibleibende Raum wird mit Sand ausgefüllt. Da sich in Folge der Unbekanntschaft mit diesem Körper öfters Unglücksfälle ereigneten, so war man bemüht, denselben für den Transport und den Gebrauch möglichst gefahrlos zu machen. H. Wurtz schlug vor, der Zersetzung des Sprengöls dadurch entgegen zu wirken, dass man es mit einem Körper versetzt, der jede Spur freiwerdender Säure ohne Gasbildung hinwegnimmt. So wurde von A. Nobel ein Sprengpulver unter dem Namen Patent-Pulver-Dynamit empfohlen, der unter Beseitigung der Missstände des Nitroglycerins dessen Kraft besitzen soll. Je nach dem nun die Stoffe, welche man mit diesem Oele tränkt, Kieselguhr, Bergkreide, Sägespäne, Cellulose, Kohle, Asche, Zucker und andererseits die Mengen des von ihnen aufgenommenen Oeles variiren, ergeben sich die vielen Abarten und Verwandten des Dynamits, so z. B. Dualin, Lithofracteur, Colonia-Pulver, Fulminalin u. s. w. — Immer aber ist es das Nitroglycerin, welchem die Hauptaufgabe der Sprengarbeit zugewiesen bleibt. —

16 Jahre nach der Entdeckung des Nitroglycerins gelang es A. Nobel diesen gefährlichen Körper für die Praxis nutzbar zu machen. Seine Experimente ergaben 1) die Methode einer relativ gefahrlosen Darstellung in Grossen, 2) die Möglichkeit das Sprengöl mit Hülfe von Zündkapseln sicher explodiren zu lassen. — Nobel erkannte, dass die meisten

Unglücksfälle bedingt waren durch die flüssige Form des Explosivstoffes und fand 1867 den Modus, diese Ursache zu beseitigen. Er tränkte die poröse Infusorienerde mit Sprengöl und so entstand das Dynamit. Das neue Sprengmittel war nicht allein stärker als Schiesspulver, sondern zeigte sich unter fast allen Einflüssen von Stössen, Reibung, Feuer weniger gefährlich als dieses und Dynamit wird von der preuss. Militair-Commission als das Beste und ungefährlichste aller bekannten Sprengmittel empfohlen. Die brisante Wirkung und die grosse Gleichgültigkeit gegen Nässe machten es bald bekannt und beliebt an allen Orten, wo man wegen bedeutender Festigkeit der abzusprengenden Medien oder wegen Wassersüchtigkeit der Bohrlöcher diese Eigenschaften in erster Linie würdigte. — Oberlieutenant Franzl brachte es nach Oestereich und führte es in die Kriegssprengtechnik ein. M. Pischoff machte mit Dynamit einen Bohreinschnitt durch den Eibenschitzer Granit und bezeichnete für alle Zukunft die Bresche, durch welche der neue Sohn der Chemie als Sieger über das bisher unbesiegte Schwarzpulver einging. — Störend und grosse Vorsicht gebietend äussert sich das Gefrieren des Dynamits bei + 8 — 9° C.; die meisten Unglücksfälle, die bei der Verwendung dieses Sprengmaterials entstanden, sind hierauf zurückzuführen. —

Zur bequemen Handhabung des Dynamits in der Sprengtechnik werden Patronen gefertigt. Eine solche Dynamitpatrone hat in der Regel eine Länge von 8 Ctm. und einen Durchmesser von 2 Ctm. Ihr Inhalt wiegt 48 g. Sie ist genügend für sog. einmännische Bohrlöcher. Was die Versuche anbetrifft, Dynamit explodiren zu lassen, so gelang es Nobel nicht, diesen Körper durch kräftige Hammerschläge auf fester Unterlage, durch Fallenlassen aus grossen Höhen, theils in losen Patronen, theils in festgepackten Kisten zur Explosion zu bringen. — Eine Explosion soll jedoch vorkommen ausser dem erwähnten Gefrieren des Dynamits, wenn derselbe längere Zeit — über 6 Monate — lagert und mitunter eine Zersetzung des Nitroglycerins eintritt. Letzteres trennt sich von der Infusorienerde und zerfällt in Oxalsäure, Blausäure,

Ammoniak, salpetrige Säure und Glycerinsäure. Es ist sogar die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass durch Stoss oder Druck eine Explosion erfolgen kann. —

Die Art und Weise, wie bei der obenerwähnten theilweisen Zerstörung eines Gebäudes die Dynamitpatrone zur Explosion gebracht worden ist, ist die mit einem Zündhütchen versehene Zündschnur gewesen, von letzterer fanden sich nemlich noch verkohlte Reste vor, in welchen sich Nitroverbindungen genau nachweisen liessen.

Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institute der Universität Erlangen.

Von A. Hilger.

I. Ueber Verbindungen mehrerer Alkaloïde mit Jod.

Unter diesem Titel veröffentlicht Herr Harry R. Bauer eine Arbeit im Jahrgange 1874 dieser Zeitschrift, welche anscheinend absolut Neues bietet auf dem Gebiete der Jodverbindungen der Alkaloïde. Wenn man die Literaturangaben in der Arbeit genau verfolgt, so fällt sofort auf, dass die umfassenden, sehr werthvollen Arbeiten von Jörgensen mit keinem Worte erwähnt sind. Ebenso ist eines kleinen Beitrages zu diesem Thema ebenfalls nicht erwähnt, den ich schon im Jahre 1869 veröffentlicht habe „über Verbindungen des Jodes mit den Pflanzenalkaloïden.“

Die Arbeiten von Jörgensen, ursprünglich in den Annales de chim. et physique veröffentlicht, sind im ausführlichen Auszuge in der „Zeitschrift für Chemie“ Jahrgang 1868 u. 1869, ferner in Wigger's und Husemann's Jahresberichte 1867 u. 1869, dem II. Bande der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, endlich im Jahresberichte für reine Chemie in den betreffenden Jahrgängen enthalten. —

Es bedarf nur der Durchsicht der hier noch nachträglich angeführten Literatur, um sich über die vorliegende Frage vollständig zu orientiren, zu welchem Zwecke ich Veranlassung nahm, diesen kleinen Nachtrag zur bewussten Arbeit zu liefern.

II. Zur Prüfung der Nahrungs- und Genussmittel auf Verfälschungen.

Durch eine vom Stadtmagistrate hiesiger Stadt eingerichtete Controle der Nahrungs- und Genussmittel, welche zum Verkaufe gelangen, habe ich Gelegenheit, Erfahrungen auf diesem Gebiete zu sammeln und nehme daher Veranlassung, hier Einiges mitzutheilen, da ich voraussetzen darf, dass derartige Erfahrungen gerade auch der pharmaceutischen Praxis willkommen sein dürften.

a) *Ueber die käuflichen Essigsorten.*

Die Untersuchung zahlreicher Proben von Speiseessig zeigte das sehr zu beklagende Resultat, dass mit weniger Ausnahmen fast alle Essigproben nur zwischen 1—3 % reine Essigsäure enthielten, während wir doch an eine Speiseessigsorte die Anforderung stellen müssen, dass dieselbe mindestens 3 % reine Essigsäure enthalten soll.

Die Verfälschungen des Essigs anlangend, war ein absichtlicher Zusatz von Schwefelsäure in verschiedenen Sorten nachzuweisen und zwar bis zu 1 % Schwefelsäurehydrat (H^2SO^4). Ich vermuthe, dass derartige Zusätze häufiger vorkommen, da angeblich die Haltbarkeit des Essig's durch Schwefelsäurezusatz bedeutend gefördert werde. Der Nachweis der freien Schwefelsäure gelang stets am sichersten durch die bekannte Fähigkeit des Rohrzucker's, durch concentrirte Schwefelsäure sehr rasch zersetzt zu werden. Die auftretenden Schwärzungen beweisen stets die Gegenwart von freier Schwefelsäure. — Es wurde gewöhnlich folgendermassen verfahren:

Eine Probe des stark verdünnten Essig's wurde mit Baryumchlorid versetzt, um von vornherein einen Anhalts-

punkt über die Gegenwart von Schwefelsäure überhaupt zu erhalten. Die meisten käuflichen Essigsorten werden natürlich Schwefelsäure enthalten, jedoch gebunden, als schwefelsaure Salze, dem bei der Essigbereitung angewandten Wasser als Bestandtheil beigemengt und in Folge dessen stets schwache Trübungen mit Chlorbaryum geben, dagegen keine starken Fällungen, was bei Gegenwart freier Schwefelsäure sofort wahrzunehmen ist. —

Die Probe auf freie Schwefelsäure lässt sich am rationellsten in der Weise ausführen, dass man etwa 10 — 20 CC. Essig in einer Abdampfschaale auf dem Wasserbade concentrirt bis zur dünnen Syrupsconsistenz und hierauf ein Stückchen krystallisirten Rohrzucker einlegt. Die Schwärzung des Zuckers tritt in den meisten Fällen sofort ein, so dass keine weitere Concentration nothwendig ist. Nicht unerwähnt kann hier bleiben, dass sehr viele Essige, ja wohl die meisten mit Zuckercouleur gefärbt sind, wodurch bei Gegenwart freier Schwefelsäure beim Verdampfungsprocess die Intensität der Farbe des Essigs zunimmt. Jedoch sind Täuschungen unmöglich, wie vielfache Versuche mir bewiesen.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure in solchen Fällen lässt sich nur sicher gewichtsanalytisch in Form von $BaSO^4$ ausführen und die Bestimmung des Gehaltes an freier Essigsäure wird begreiflicherweise bei Gegenwart von freier Schwefelsäure etwas complicirter. Mein Verfahren ist folgendes:

20 CC. Essig werden mit Normalkali (rCC = 0,060 Essigsäure) mit Zuhilfenahme von Lackmustinctur neutralisirt.

Die Anzahl der verbrauchten CC. Normalkalilösung werden vorläufig notirt, da eine directe Berechnung auf freie Essigsäure nicht möglich ist. In 20 CC. oder mehr Essig wird nun die Schwefelsäure mittelst $BaCl^2$ gewichtsanalytisch bestimmt. Die gefundene Menge Schwefelsäure wird auf Kali berechnet, d. h. die KHO menge berechnet, die zur Neutralisation der gefundenen Schwefelsäuremengen nothwendig ist. Diese gefundene Menge von KHO wird von der

ursprünglich bei der Neutralisation verbrauchten Menge in Abzug gebracht; der Rest, der hier bleibt, wird auf freie Essigsäure in Rechnung gebracht und giebt den Gehalt des Essigs an freier Essigsäure. —

Selten ist eine Bestimmung der Schwefelsäure im Abdampfrückstande des Essigs nothwendig, da die Mengen der Sulfate in unseren Wässern niemals so bedeutend sind, dass sie grosse Fehlerquellen bei der obigen Schwefelsäurebestimmung veranlassen können.

b) *Zur Prüfung der Milch.*

Bei circa 300 Milchproben, welche zur Untersuchung kamen, zeigten sich als Verfälschungen nur ausschliesslich Zusätze von Wasser, allerdings oft 20 — 30, ja 40 %. Eine weitere Beobachtung bei diesen Untersuchungen war das noch sehr häufig vorkommende Verkaufen von abgerahmter Milch für nicht abgerahmte Milch.

Für die polizeilich-chemischen Milchuntersuchungen bleiben, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, der Lactodensimeter von Quévenne, sowie der Cremometer von Chevallier höchst brauchbare Instrumente, die mit grosser Correctheit mit den nöthigen Gebrauchsanweisungen versehen vom Apotheker Müller in Bern bezogen werden.

Die Zusätze von Wasser werden mit Sicherheit erkannt; ebenso ist die Entscheidung der Frage, ob abgerahmte oder nicht abgerahmte Milch vorliegt, damit zu erledigen. —

c) *Verfälschungen der Gewürze.*

Bei Untersuchung der gemahlenen Pfeffersorten zeigten sich die bedenklichsten Zusätze, theils zufällig, theils absichtlich beigemengt. So fanden sich Zusätze von: gebrannten gemahlenen Eicheln, Leguminosenmehl, Stärke, anorganisches Material der verschiedensten Art im pulverisirten Zustande. — Später Ausführlicheres über dieses Thema.

III. Die Salpetersäurebestimmung in Wässern.

Von Ed. Hoffmann.

Wenn auch die Literatur auf diesem Gebiete sehr reichlich vorliegt und zahlreiche Monographien und Abhandlungen in vortrefflicher Weise uns Aufschluss über die Untersuchungsmethoden der Wässer geben, so scheint mir doch die Frage der Salpetersäurebestimmung immer noch discussionsfähig vom Standpunkte des Arztes, Apothekers, Sanitätsbeamten etc. etc., welche oft bei weniger vollendeten Einrichtungen, Apparaten und andern Hilfsmitteln sich Aufschluss verschaffen wollen.

Nachfolgendes möge zum Theil von diesem Standpunkte aus beurtheilt werden; die hier mitgetheilten Vorschläge sind durch reiche Erfahrung entstanden, gesammelt während einer Untersuchung von mehr wie hundert Brunnenwässern des Kantons Langenkandel in der Rheinpfalz, wie auch einer Versuchsreihe, vor Kurzem vollendet im Laboratorium für angewandte Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Hilger.

1. Prüfung von Wasser auf Salpetersäure. Qualitativ.

Von den verschiedenen Methoden der Nachweisung von Salpetersäure in Wässern verdient die mittelst Indigolösung den Vorzug, weil solche als Reagens in jedem einfachen Laboratorium vorgefunden wird. — Sehr geringe Mengen von Salpetersäure 1—2 Millig. in einem Liter können zwar direct mit Sicherheit nicht mehr gut nachgewiesen werden; in diesem Falle ist es vorzuziehen, eine Concentration des Wassers durch Eindampfen vorausgehen zu lassen; aber es ist dann überhaupt eine Nachweisung in den meisten Fällen werthlos, weil Trinkwasser mit nur annähernd so geringem Gehalte, ausser von laufendem Quell- oder Flusswasser entnommen, zu den Seltenheiten gehört.

Die Ausführung wird zweckmässig in folgender Weise geschehen.

In ein gewöhnliches Reagensglas werden etwa 5 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure gebracht und dieselbe durch eine geringe Menge verdünnter Indigolösung schwach blau gefärbt, hierauf 3—4 C.C. des zu untersuchenden Wassers darüber geschichtet und umgeschüttelt — bei Gegenwart von nur 3—4 Millig. Salpetersäure in einem Liter tritt sofortiges Verschwinden der blauen Farbe des Indigo ein.

Erforderlich ist bei geringen Mengen vorhandener Salpetersäure, dass die angewandte Schwefelsäure und das Wasser mindestens Zimmertemperatur besitzen, weil sonst durch die entsprechend weniger starke Erwärmung des Gemisches die Entfärbung des Indigo nur langsam eintritt.

Eine vorhergehende Prüfung der verwendeten concentrirten Schwefelsäure, ob frei von Salpetersäure, wird nie unterlassen und genau wie oben unter Anwendung von reinem destillirtem Wasser ausgeführt.

Von den übrigen zum Theil schärferen Methoden sehe ich hier ab. — Salpetrige Säure, die ebenfalls Indigo zerstört, tritt gewöhnlich in zu minimalen Mengen auf, um bei der Prüfung auf Salpetersäure von Einfluss zu sein.

2. Quantitative Bestimmung.

Vor Allem muss hier die Frage berücksichtigt werden: ist eine genaue, wenn auch Zeit raubende Bestimmung der Salpetersäure erwünscht oder genügt eine annähernde in kürzester Zeit auszuführende Methode — in letzterem Falle ist unbedingt zu einer maassanalytischen Bestimmung durch Indigolösung zu greifen, in ersterem giebt die Methode beruhend auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür zu Stickoxyd dann noch sicheres Resultat, wenn selbst ein grösserer Gehalt an organischen Substanzen in dem Wasser vorhanden ist. —

a) *Bestimmung mittelst Indigolösung.*

Marx *) hat zuerst bei Untersuchung der Brunnenwässer Stuttgart's eine maassanalytische Bestimmung der Salpetersäure in Vorschlag gebracht, beruhend auf der Zerstörung des blauen Indigofarbstoffes und wurde dieselbe auch überall seither dort in Anwendung gebracht, wo es sich darum handelte, eine grössere Anzahl von Bestimmungen vorzunehmen.

Trommsdorff **) hat die Methode bestätigt und weiter ausgeführt. —

Goppelsröder, ***) nach ihm Bemmelen †) wiesen wohl darauf hin, dass ein und dieselbe Menge Salpetersäure grössere oder kleinere Quantitäten von Indigo zu zerstören vermögen, je nach Concentration der Salpetersäure und Gegenwart von Schwefelsäure und auch Tieman ††) bewies an Beispielen, dass bedeutender Gehalt an organischen Stoffen im Wasser störend auf die Genauigkeit der Resultate einwirken könne.

Bei Untersuchung von Brunnenwasser lediglich zur Beurtheilung seines Werthes als Trinkwasser ist jedoch eine absolut genaue Bestimmung des Salpetersäuregehalts ohne Werth — derselbe wechselt ja bei Pump- und Schöpf-Brunnen auf wenige Meter Entfernung oft um das 2, 5, 10fache, ja in ein und demselben Brunnen nach Jahreszeit, Benutzung, Höhe des Wasserstandes etc. selbst um 50 Procent.

Es haben weiter vielfache Untersuchungen der Brunnenverhältnisse der Städte ergeben, dass es sich bei Pump- und Schöpfbrunnen gewöhnlich um 10, 20, 50, 100—500 Millig. Salpetersäure auf einen Liter handelt, auch die Untersuchung von Brunnen eines grösseren ländlichen Bezirkes, des südöstlichsten an den Rhein angrenzenden Theiles der Rhein-

*) Fresenius Zeitschrift f. analyt. Chem. 1868. S. 412.
**) „ „ „ „ „ 1870. S. 157.
***) „ „ „ „ „ 1870. S. 1.
†) „ „ „ „ „ 1872. S. 136.
††) Kubel II. Aufl. der Anleitung zur Untersuch. v. Wässern 1874.

pfalz, des Kantons Langenkandel, hat mir den Beweis geliefert, dass der Salpetersäuregehalt hier nicht hinter dem der dichtbevölkertsten Städte zurückbleibt. Nur bei 4 — 5 besonders glücklich situirten Brunnen und weniger durch Sumpfboden geteuften war der Gehalt an Salpetersäure unter 15 Millig. im Liter, sonst aber in jeder Zahlenreihe bis 500 Millig.

Es mag dort der Durchschnittsgehalt sämmtlich consumirten Trinkwassers nicht unter 50 bis 80 Millig. an Salpetersäure auf 1 Liter betragen. Gleiches kann wohl ohne grossen Irrthum für einen grösseren Theil der vorderen Rheinebene, wie überhaupt dort, wo Wasserleitungen zu den Ausnahmen gehören und ähnliche Bodenverhältnisse vorliegen, angenommen werden.

Was in Städten schlechte Canalisation und Abfuhr verschulden, geschieht auf dem Lande durch die aus practischen (!) Gründen möglichst den Oeconomiegebäuden etc. nahe Anlage von Brunnen.

Es kann also unter solchen Verhältnissen dem Arzte, der Sanitätsbehörde wenig mehr nützen, zu wissen, ob im Brunnenwasser 10 oder 12, 30 oder 40, 100 oder 150 Millig. Salpetersäure enthalten sind. Die Methode der Bestimmung durch Indigo giebt nun trotz ihrer Mängel ungleich schärfere Resultate und genügt desshalb in den allermeisten Fällen; ja ich möchte in Nachfolgendem eine Art der Ausführung näher beschreiben, welche etwas abweichend von der Marx-Trommsdorff'chen Methode ich der Einfachheit wegen empfehlen kann.

Das Verhältniss der verwandten Schwefelsäure zu Wasser giebt zunächst eine Abweichung, indem nur gleiche Volumina Wasser und Schwefelsäure in Anwendung kommen, hauptsächlich desshalb, um sowohl die Mischung wie das Ablesen der verbrauchten Indigolösung noch bequem in einem graduirten Reagensglase vornehmen zu können und weil mir vielfache Versuche gezeigt haben, dass, da eine Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser sich fast so hoch erhitzt, wie bei 2 Volumina Schwefelsäure, dafür aber die

Salpetersäure nun $^1/_3$ concentrirter rascher auf Indigo einwirkt mit gleichbleibendem Endresultate. Wenn hiebei auch weniger Indigolösung zerstört wird, brauchen desshalb die Resultate nicht viel ungenauer zu sein, da bei Gegenwart grösserer Mengen Schwefelsäure ein anderer, möglicherweise weiter gehender Zersetzungsprocess zwischen Salpetersäure und Indigo eintreten mag.

Erforderlich sind:

1) ein graduirtes 30—40 C.C. haltendes Reagensglas *) am besten mit Holzfuss zum Einstellen. Durch Einlegen eines Ausflussrohres kann dasselbe event. als Bürette dienen (Fig. I.)

2) Salpetersäurelösung, als Norm dienend, enthaltend 50 Millig. Salpetersäure im Liter, hergestellt durch Auflösen von 0,094 g. Kalisalpeter in einem Liter destillirten Wassers.

3) Verdünnte Indigolösung — darstellbar durch Auflösen von 5 g. gepulvertem Indigo in 50 g. concentrirter reiner Schwefelsäure durch 4—5 stündiges Stehenlassen bei 20—25°, Eingiessen in $^1/_2$ Liter Wasser, 2 tägigem Absetzenlassen und Filtration. Von dieser concentrirten Lösung genügen circa 50 C.C. auf 1 Liter destill. Wassers, um eine annähernde Verdünnung zu erhalten.

4) Concentrirte Schwefelsäure; dieselbe muss farblos sein — geringer Gehalt an Salpetersäure schadet nicht, da dieselbe bei Einstellung der Indigolösung nach der Salpeterlösung unschädlich gemacht wird.

Vorerst ist nun nöthig, die verdünnte Indigolösung genau nach der als Normallösung dienenden Salpeterlösung zu stellen. Man füllt zu diesem Zwecke in das graduirte Reagensglas nach Herausnahme aus dem Holzfusse und Entfernung der Ausflussröhre genau 5 C.C. concentrirter Schwefelsäure, schichtet ebenso genau 5 C.C. der Salpeterlösung darüber, schüttelt um und tröpfelt nun möglichst rasch unter beständigem Umschütteln so lange Indigolösung aus einem

*) Bei E. Leybold's Nachfolger in Cöln zu erhalten.

kleineren passenden Gefässe hinzu, als die blaue Farbe verschwindet und hält damit ein, sowie eine bleibende grünliche Färbung über die ganze Flüssigkeitsmenge eingetreten ist.

Es ist nun leicht an dem graduirten Reagensglase abzulesen, wie viel C. C. der Indigolösung erforderlich waren. Es müssen genau 5 C. C. sein, — soviel wie die verwendete Salpeterlösung. Waren weniger erforderlich, so ist die Indigolösung zu concentrirt und muss verdünnt werden, oder wenn das Gegentheil, noch concentrirte Lösung zugefügt werden: gesetzt es wären nur 2 C. C. gebraucht worden, — man verdünnt dann 200 C. C. auf 500 C. C. und ein erneuerter Versuch wird annähernd stimmen.

Da nun 5 C. C. Indigolösung 5 C. C. der Salpeterlösung gleich gestellt werden, die Salpeterlösung aber 50 Millig. Salpetersäure auf 1 Liter enthält, so muss natürlich 1 C. C. Indigolösung gleich 10 Millig. Salpetersäure sein, wenn 5 C. C. irgend eines Wassers zu einem Versuche verwendet werden.

Wird also statt mit Salpeterlösung der Versuch mit Wasser und der nun ersterer gleichwerthigen Indigolösung gemacht, so ist einleuchtend, dass, wenn hiezu ebenfalls 5 C. C. Indigolösung gebraucht wurden, das Wasser gleich der Salpeterlösung, also 50 Millig. Salpetersäure im Liter enthalten muss.

Jeder verbrauchte C. C. Indigolösung ist also gleich 10 Millig. Salpetersäure auf 1 Liter zu berechnen. Wenn der Gehalt eines Wassers über 50 Millig. auf 1 Liter steigt, so ist es nöthig, dasselbe mit destill. Wasser um's 2, 5, 10fache zu verdünnen und den Versuch mit 5 C. C. zu wiederholen. Jetzt aber entspricht jeder verbrauchte C. C. Indigo der doppelten, 5, 10fachen Menge Salpetersäure also 20, 50 — 100 Millig. auf 1 Liter. z. B.

1) 5 C. C. Schwefelsäure, 5 C. C. eines Brunnenwassers erforderten 3,5 C. C. Indigolösung:

1 C. C. = 10 Millig. im Liter, also

3,5 × 10 = 35 Millig. Salpetersäure auf 1 Liter.

2) 5 C. C. Schwefelsäure, 5 C. C. eines stärker infiltrirten Wassers entfärbten beim ersten Versuche weit über 6—8 C. C.

Indigolösung; auf das Fünffache mit dest. Wasser verdünnt und der Versuch mit 5 C. C. wiederholt, ergaben 4 C. C. Indigo:

hier ist 1 C. C. = 50 Millig.; also

$4 \times 50 = 200$ Millig. Salpetersäure auf 1 Liter.

Wo es erwünscht scheint, grössere Genauigkeit zu erzielen, soweit es bei Indigo zulässlich ist, so kann dieses geschehen, wenn die doppelte, 5—10fache Menge Wasser und Schwefelsäure, also 10—25—50 C. C. zu je einem Versuche verwendet werden; es ist dann aber auch eine genauere Einstellung der Indigolösung nach der um's 2—5—10fache verdünnten Salpeterlösung erforderlich und ist bei der Berechnung der Salpetersäure jeder C. C. Indigolösung gleich 5, 2,5 und 1 Millig. auf 1 Liter in Anrechnung zu bringen. Man wende aber auch hier eine solche Verdünnung des Wassers an, dass nie mehr wie 5,8 oder 10 C. C. Indigolösung zu einem Versuche verwendet werden.

Zweckmässig kann man dabei zuerst zum Abmessen des Wassers und dann der Schwefelsäure sich der vielfach vorhandenen 10,50 g. Gläschen, wie solche zum Bestimmen des spec. Gewichtes von Flüssigkeiten benutzt werden, bedienen.

Zum Mischgefäss verwendet man einen 50 oder 150 C. C. haltenden Kochkolben, das Zutröpfeln und Abmessen der Indigolösung kann in diesem Falle mittelst des graduirten Reagensglases mit eingelegter Ausflussröhre geschehen. —

Trägt man Sorge, dass bei jemaligen Wechsel der zuvor angewandten concentrirten Schwefelsäure gegen andere, vielleicht selbst geringe Mengen Salpetersäure enthaltende, ein Controllversuch gemacht wird, dass die Flüssigkeiten, Wasser und Schwefelsäure nicht unter Zimmertemperatur angewendet werden, ferner dass beim Zuträufeln der Indigolösung möglichst gleich schnell bis zu gleichgefärbten Endresultat verfahren wird, so können grössere Fehlerquellen nicht leicht vorkommen und diejenigen, welche aus ungleicher Concentration der Salpetersäure, Gegenwart organischer Substanz etc. resultiren, überschreiten nur ausnahmsweise die Grenzen geforderter Genauigkeit.

Es dürften die mittelst des graduirten Reagensglases in kürzester Zeit erhaltenen Resultate für Vorprüfungen zu genaueren quantitativen Bestimmungen sowohl, wie für den Arzt, den Sanitätsbeamten etc. in allen Fällen ausreichen.

Nachschrift: In soeben erschienenen II. Hefte von O. L. Erdmann's Journal für pract. Chemie, Neue F. Bd. 11. 1875 bricht Herr H. Kämmerer gelegentlich einer von R. Fresenius vorgeschlagenen Bestimmung der salpetrigen Säure in Wässern und zugleich über die quantitative Bestimmung der Salpetersäure durch titrirte Indigolösung, wie über diejenige der organischen Substanz durch übermangansaures Kali in unbarmherziger Weise den Stab. —

Bei dessen Motivirung erfahren wir betreffs der durch Indigo ausgeführten Bestimmung nichts Neues, jedoch spricht derselbe zur Erklärung von ihm erhaltenen unbrauchbaren Resultaten bei Bestimmung der organ. Substanz mit Anderem die Ansicht aus „Während des Erwärmens kann gleichzeitig mit der Permangansäure auch die gebundene oder durch Schwefelsäurezusatz frei gewordene Salpetersäure mit den organ. Stoffen in Reaction treten."

„Wird nun beispielsweise ein Theil der Salpetersäure zu Ammoniak reducirt und durch Permangansäure dieses Ammoniak zu Stickstoff und Wasser oxydirt, so erfordert die Oxydation nur halb soviel Sauerstoff von der Permangansäure als die Salpetersäure bei ihrer Reduction verloren hat!" —

Was nun die leichte Reduction der Salpetersäure in solcher Verdünnung anlangt, so geschieht dieses allerdings durch nascirenden Wasserstoff und in ähnlicher Weise vielleicht durch einmal erregte atomistische Thätigkeit durch Fäulnissprocesse oder den Lebensprocess niederer Organismen und scheint mir dieses aus zahlreichen Beobachtungen bei Brunnenwasseruntersuchungen von über 20 Orten mit verschiedenster Lage und Untergrund hervorzugehen, indem bei Wässern mit vorwiegendem Gehalte an organischen Stoffen meistens neben

Spuren von Ammoniak ein Zurücktreten des Salpetersäuregehaltes sich ergab; es könnte jedoch auch hier angenommen werden, dass in solchen tiefen Lagen mit nahem Horizontalwasser überhaupt die Bildung von Salpetersäure verhindert oder verlangsamt wird, indem die Berührung mit dem Sauerstoff der Luft nicht ausreicht, die vorhandenen organischen Stoffe zu zerstören, da anderseits zahlreiche Brunnenwässer mit grösserem Gehalte an Salpetersäure 100 — 300 Millig. im Liter genau correspondirendem Abdampfrückstande, bei absoluter Abwesenheit von Ammoniak und geringer Menge organischer Stoffe für viele gleich und hoch gelegenen Orte mit sandigem porösem Untergrunde charakteristisch sich zeigten. E. H.

b) *Bestimmung in Form von Stickoxyd.*

Bei genauen quantitativen Bestimmungen des Salpetersäuregehaltes in Fragen mehr technischer Natur, wo es sich etwa um zweckmässige Auswahl von Quellwasser zu Leitungen etc. handeln sollte, fällt bei der Auswahl der Methode ein Moment hauptsächlich in's Gewicht, nemlich die oft gleichzeitige Anwesenheit stickstoffhaltiger organischer Stoffe und es muss desshalb von der sonst sehr scharfen Bestimmung der Salpetersäure durch Ueberführung in Ammoniak durch Zink in alkalischer Flüssigkeit abgesehen werden, weil es sich gezeigt hat, dass gerade solche stickstoffhaltige Stoffe, welche als Infiltrationen gedacht werden könnten, hier beim Kochen ebenfalls Ammoniak zu entwickeln vermögen.

Schlösing*) brachte nun zuerst eine genaue Methode selbst bei Gegenwart grösserer Mengen organischer Substanzen z. B. Tabakauszügen, in Vorschlag, durch Ueberführung der Salpetersäure in Stickoxyd mittelst Eisenchlorür und Salzsäure, Regeneration des über Quecksilber aufgefangenen Stickoxydes durch Sauerstoff und Bestimmen der so wieder erhaltenen Salpetersäure maasanalytisch mittelst verdünnter Kalilauge.

*) Erdmanns Journ. f. pract. Chemie 1854. S. 142.

Reichardt*) hat diese Methode vereinfacht durch Anwendung verdünnter Natronlage als Sperrflüssigkeit; auch glaubte er praktischer verfahren zu können, wenn statt eines von Schlösing in Anwendung gebrachten Zersetzungskolben mit eng ausgezogenem Halse ein solcher mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropfen zum Einfügen einer getrennten Saug- und einer Gasentbindungsröhre benutzt werde.

Fr. Schulze hat das ursprünglich Schlösing'sche Verfahren dahin abgeändert, dass aus dem über Quecksilber in einer Messröhre aufgefangenen Stickoxyd direct die Salpetersäure berechnet wird.

Tiemann empfiehlt nun in der 2. Auflage der „Untersuchung von Wasser von Kubel" ein modificirtes Schulze'sches Verfahren, indem er die von Reichardt in Anwendung gebrachte Natronlauge als Sperrflüssigkeit, wie auch dessen Zersetzungskolben mit Kautschukpfropf acceptirt.

Als Belegsanalysen werden Resultate selbst bei Gegenwart von organischer Substanz unter Anwendung von nur 3—7 Millig. Salpetersäure angeführt, welche bis auf $^1/_{10}$ — 1 Procent der berechneten Menge stimmen, dagegen ergaben unter denselben Verhältnissen nach der Reichardt'schen Methode ausgeführte Versuche 6—11 Procent zu wenig und er glaubte die Ursache dieses durchgehends zu geringen Ausfalles in den zahlreicheren Kautschukdichtungen zu finden, wodurch Luft nicht ausgeschlossen werden könnte.

Leider war es mir unmöglich bei zahlreichen vergleichenden Versuchen mit dem nach Tiemann modificirten Schulze'schen Verfahren nur annährnd so genaue Resultate zu erhalten, oft abnorme Zahlen und suchte desshalb etwaige Fehlerquellen ins Auge zu fassen.

Zunächst schien es etwas bedenklich bei kleinen Mengen anwesender Salpetersäure aus verhältnissmässig grossen Zersetzungskolben alles Stickoxyd in die Messröhre übertreiben zu können; es ist sehr schwer aus einem 150 C. C. haltenden

*) Fresen. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870. S. 24.

Kochkolben dieses zu bewerkstelligen, da die Zerlegung der letzten Mengen Salpetersäure erst bei hoher Temperatur und Concentration erfolgen mag und augenscheinlich die Gefahr des Zurücksteigens der Natronlauge vorliegt.

In welcher Weise die Zerlegung der Salpetersäure, wie völliges Austreiben des gebildeten Stickoxydes von hoher Temperatur, Concentration und event. lebhafterem Kochen abhängt, wurde darin nachstehend zu beweisen gesucht.

1) 6 g. einer 5 % Eisenchlorürlösung nebst nöthiger Salzsäure, enthaltend 0,012 Salpetersäure wurden in eine kleine Liebig'sche Trockenröhre gebracht, in ein Glycerinbad gesetzt, durch Kohlensäure die Luft entfernt und bei langsam steigender Temperatur das gebildete Stickoxyd in einer Messröhre über Natronlauge aufgefangen.

Bei 100° C. traten keine messbare Mengen Stickoxyd in die Messröhre über, ebenso bei 105°.

Bei 110° C. ergab 0,1 C.C. Stickoxyd,
„ 120° „ 0,3 „ „
„ 125° „ 0,5 „ „
„ 130—140° „ 5,2 „ „

bei 735 m.m. Barometer und 17° C. = 0,0112 Salpetersäure.

2) 6 g. einer 10 % Eisenchlorürlösung enthaltend 0,0127 Salpetersäure ebenso behandelt, entwickelte

bei 100° kein Stickoxyd,
„ 110° 0,1 C.C. „
„ 115° 0,2 C.C. „
„ 115—125° 0,5 C.C. „ ,

worauf rasche Entwicklung eintrat und bei 135—140° beendigt war = 5,5 C.C. Stickoxyd = 0,0118 Salpetersäure.

3) 6,4 g. einer 50 % Eisenchlorürlösung enthaltend 0,0128 Salpetersäure gaben:

bei 125° = 0,5 C.C. Stickoxyd,
„ 130 = 0,8 C.C. „
„ 140 = 5,7 C.C. „ = 0,0123 Salpetersäure.

Bei allen 3 Versuchen wurde durch zuletzt durchgeleitete Kohlensäure, nachdem durch Erhitzen kein Uebertreten von

Stickoxyd mehr erfolgte, noch messbare Mengen desselben in die Messröhre gebracht. Es folgt demnach, dass eine vollständige Zersetzung der Salpetersäure erst bei hoher Temperatur 120—130° erfolgt, und dass bei nicht starkem lang fortgesetztem Aufkochen die letzten Theile des Stickoxydes in dem grossen Raume des Entwicklungsgefässes zurückgehalten werden können.

Ein kleiner Verlust an Stickoxyd erfolgt ferner durch Herausschleudern kleiner Bläschen durch die aus der Messröhre bei heftigem, stossweisen Aufkochen herausgedrängte Natronlauge mitgerissen — abgesehen, dass auch Natronlauge nicht ohne jede Absorptionsfähigkeit, noch weniger das später in Anwendung kommende Kühlwasser ist. Grössere Fehlerquellen aber werden durch den nur ausnahmsweise unter günstigen Bedingungen möglichen dichten Schluss des Kautschukpfropfens bedingt.

Durch Einspritzen von kalter Eisenchlorürlösung und dann Salzsäure in das Innere des Zersetzungskolbens wird ein luftleerer Raum von sehr starkem äusseren Druckbestreben entstehen müssen, welcher, wie ein einfacher Versuch beweist, es ermöglicht je nach Dauer des Vacuum durch anscheinend vortrefflich schliessende Kautschukpropfen beliebiges Quantum Luft einzupressen, in welchem Falle nach der Reichardt'schen Methode ein Verlust, nach der Schulze'schen eine zu grosse Menge an Salpetersäure resultiren muss. —

So leicht es ist, Dichtungen für Flüssigkeiten bei höherem Drucke herzustellen, findet dies bei den unendlich beweglicheren Gasen um so schwieriger statt, wenn bei steigender Temperatur zwischen den Wandungen befindliche Feuchtigkeit der Dampfform nahe gebracht, die Adhäsion dadurch verringert wird.

Bei Vermeidung dieser Uebelstände ist in der Praxis die Schulze'sche Methode mit Verwendung von Natronlauge als Sperrflüssigkeit demnach als eine der förderlichsten zu bezeichnen und sind bei nachfolgender Abänderung des Verfahrens constantere Resultate zu erhalten; es sei jedoch

zur weiteren Orientirung auf die sonst trefflich behandelte 2. Auflage Kubel's unter gegebenem Passus hingewiesen.

Erforderlich sind auch hier:

1) ein circa 30 Cent. lange, in $^1/_{10}$ C.C. getheilte, zum Ablesen über Wasser calibrirte Messröhre;

2) ein empfindliches Barometer und ein Thermometer;

3) Zersetzungskolben (Fig. III.) bestehend aus 50—100 C.C. haltenden Kochkolben mit etwa federkieldick ausgezogenem Halse und daran eine mittelst eines starkwandigen Kautschukrohres, jedoch von sehr engem Lumen, befestigte Gasentbindungsröhre, ebenfalls aus dickwandiger Glasröhre mit engstem Lumen hergestellt. Das unter die Messröhre zu bringende Ende ist etwa 1 Cent. aufwärts gebogen und kann zuletzt ein Kautschukventil*) übergestülpt werden. Ein Quetschhahn wird zum Zusammenklemmen des Kautschukrohres angelegt;

4) einer zur Aufnahme von 300—500 C.C. Natronlauge dienenden Schaale oder Wanne: erstere ist durch Aufkochen von Luft zu befreien;

5) ein kleines Becherglas, mit heisser concentrirtester, salzsäurehaltiger Eisenchlorürlösung gefüllt — erhalten durch Auflösen von trockenem Eisenchlorür in verdünnter Salzsäure und Aufkochen;

6) ein grösseres, etwa 150 bis 200 C.C. haltendes Becherglas mit heissem ausgekochten destill. Wasser;

---

*) Durch eine kleine Abänderung gelingt es das bekannte Bunsen'sche Kautschukventil — bestehend aus einem durch scharfen Schnitt mit einem Schlitz versehenen, an einem Ende mittelst eines Stückchen Glasstabes verschlossenen, 4—5 Cent. langen Kautschukschlauch — mit ausgezeichnetem Schluss gegen starken äussern Druck herzustellen. Nimmt man nemlich den Glaspfropf etwas länger, so dass derselbe bis über den Schlitz reicht und verengt ihn an dieser Stelle durch Ausziehen etwas mehr als das Lumen des Kautschukrohres beträgt, so können Luft und Flüssigkeiten ungehindert austreten, dagegen bei stärkerem Drucke werden die Ränder des Schlitzes fest gegen den, wenn auch engern Glasstab gedrückt. Ohne dieses drückt sich der Kautschukschlauch breit, wobei der Schlitz klafft und undicht wird. (Fig. II.)

7) einen 32—35 Cent. hohen weiten Glascylinder voll kalten Wassers. —

Vor Ausführung dieses Verfahrens wird mittelst Indigolösung der annähernde Gehalt des zu untersuchenden Wassers bestimmt, hierauf ein Quantum, welches etwa 10—30 Millig. enthält auf 20—30 C. C. eingedampft, in den Zersetzungskolben gebracht, die Entbindungsröhre angefügt und unter Entweichenlassen des Dampfes eingekocht. Eisenchlorürlösung, daneben das heisse destillirte Wasser wird inzwischen bereit gehalten und die Messröhre durch Anfüllen mit ausgekochter Natronlauge und Eintauchen mit der durch den Finger verschlossenen Oeffnung unter die Natronlauge der Wanne zur Aufnahme des Stickoxydes vorbereitet.

Ist der Inhalt des Kölbchens auf 3—5 C. C. eingekocht, so taucht man das freie Ende der Gasentbindungsröhre in die heisse Eisenchlorürlösung und lässt noch Dampf hindurchströmen, hierauf entfernt man die Lampe: langsam lässt man nun 10—15 C. C. Eisenchlorürlösung in den Zersetzungskolben fliessen, worauf der inzwischen in die Hand genommene Quetschhahn geschlossen wird; sofort bringt man nun die Gasentbindungsröhre in das heisse dest. Wasser und lässt von diesem in kurzen Zwischenräumen soviel nachfliessen, bis alles Eisenchlorür in den Zersetzungskolben nachgedrängt ist. Ist dieses geschehen, wird die Entwicklungsröhre unter die Natronlauge getaucht und darin das mit Natronlauge oder Wasser gefüllte kleine Kautschukventil übergestülpt. Man schiebt nun dasselbe tief in die Messröhre hinein, bringt die Lampe wieder unter den Zersetzungskolben, öffnet den Quetschhahn und kann in aller Ruhe die Uebertreibung des entwickelten Stickoxydes vornehmen. Das Kautschukventil verhindert sowohl das Zurücksteigen der Natronlauge, ebenso das stossweise Hervorschleudern des Stickoxydes. —

Ist alles Stickoxyd in die Messröhre gelangt, bringt man dieselbe mittelst eines kleinen mit Natronlauge gefüllten Löffelchens in das Kühlwasser des Glascylinders, notirt nach einiger Zeit dessen Temperatur, bestimmt das Volumen des Stickoxydes durch Ablesen auf gleichem innern und äussern

Niveau, vergleicht den Barometerstand und berechnet aus beigefügter Tabelle die vorhandenen Mengen Salpetersäure.

Bei der Ausführung ist die Vorsicht zu gebrauchen, dass das Lumen des Glas- und Kautschukrohres sehr eng gewählt wird, damit nicht zum Verdrängen der Eisenchlorürlösung zu grosse Mengen Wasser erforderlich sind: geringe Antheile von Eisenchlorür, welche mit dem Stickoxyd und heissen Wasserdampf in die Messröhre gelangen, schaden nicht, da solche von der Natronlauge sofort zerlegt werden. —

Das oberhalb des Quetschhahns in dem Kautschukrohre befindliche Wasser kann durch Plattdrücken des Schlauches in das Innere des Kölbchens gedrängt werden.

Es ist klar, dass bei diesem Verfahren die Spannung im Innern des Entwicklungsgefässes vermindert wird und damit die Möglichkeit des Einpressens von Luft, dass ferner durch das Kautschukventil das Zurücksteigen der Natronlauge, was beim Beginne wie dem nahen Ende der Stickoxydentwicklung droht, vermieden wird. —

Wer mit dem Reichardt'schen, von Tiemann acceptirten Zersetzungskolben arbeiten will, soll es nie unterlassen, sich jedesmal vor Zufliessenlassen der Eisenchlorürlösung durch Herstellung eines Vacuums zu überzeugen, ob der Apparat keine Luft eindringen lässt. —

Bei einer volumetrischen Bestimmung der Salpetersäure in Form von Stickoxyd unter Anwendung von Natronlauge als Sperrflüssigkeit musste die Frage naheliegen: Ist besonders zur Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure nicht zum Verdrängen der Luft die hierzu ihres hohen spec. Gewichtes wegen sehr taugliche, von Natronlauge leicht völlig absorbirbare reine Kohlensäure zu verwenden, wie schon Schlösing zu seinem Verfahren sich derselben bediente. — Versuche bewiesen, dass auf diesem Wege ebenso scharfe Resultate erhalten wurden, wie nach der Schulze'schen Methode. —

Allerdings konnte die aus dem gewöhnlichen Kohlensäureapparate, wobei Wasser als Sperrflüssigkeit dient, erhaltene Kohlensäure, wegen ihres Luftgehaltes nicht in Anwendung gebracht werden: es wurde daher mit Umgehung einer Sperrflüssigkeit unter Verwendung völlig ausgekochten Marmors mit Salzsäure in folgender Weise ein constanter Strom, von durch Natronlauge fast vollständig absorbirbarer Kohlensäure erhalten.

Ein 500 C.C. haltender Kochkolben (Fig. IV.) wurde $^3/_4$ mit erbsengrossen Stücken reinem Marmor gefüllt und darin mit Wasser lange Zeit ausgekocht, hierauf ein doppeltdurchbohrter Kautschukpfropf aufgesetzt, durch dessen eine Oeffnung eine rechtwinklig gebogene Glasröhre bis auf den Boden reichte, durch die andere eine grössere Trichterröhre mit engem Halse, über deren in den Kolben hereinragendes Ende ein kleines Kautschukventil (wie oben beschrieben Fig. II.) gestülpt ist; an die rechtwinklig gebogene Glasröhre ist ein circa 20 Centm. langer etwas weiter Kautschukschlauch angebracht, der am Ende durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann.

Durch Eingiessen von heissem Wasser in die Trichterröhre entfernt man zuletzt jede Spur Luft aus Kolben und Röhren und schliesst sodann den Quetschhahn. Wird nun die Trichterröhre mit ausgekochter Salzsäure angefüllt und der Quetschhahn geöffnet, so gelangt durch das Kautschukventil davon in dem Innern des Kolbens mit dem Marmor in Berührung und durch die beginnende Kohlensäureentwicklung wird sämmtliches noch heisse Wasser aus dem Kolben gepresst, worauf der Quetschhahn geschlossen wird und die Glasröhre bis nahe unter dem Pfropfen aus dem Kolben hervorgezogen. Mit der entstandenen Spannung im Kolben hemmt das sich schliessende Ventil der Salzsäure jeden Zufluss — erst bei Wiederöffnen des Quetschhahns und Aufhebung des Gasdruckes beginnt sofort tropfenweise Salzsäure nachzufliessen und über die Marmorstücke rinnend eine entsprechende Menge Kohlensäure zu entbinden.

Wo es sich darum handelt, absolut reine Kohlensäure zu erhalten, oder in Ermangelung von Marmor kann derselbe

Apparat mit ausgekochter Sodalösung gefüllt werden. Dann aber wird nur ein Drittel der Lauge etwa durch den Kohlensäuredruck austreten gelassen; statt Salzsäure ist sodann aufs 3fache verdünnte Schwefelsäure vorzuziehen.

Als Zersetzungsgefäss wurden kleine Liebig'sche Trockenröhren gewählt und das Erhitzen in einem Glycerinbade vorgenommen.

Durch den einen Schenkel der Trockenröhre wird die Kohlensäure eingeleitet, an dem andern wird eine ebenfalls mit einem Kautschukventil verschlossene Gasentbindungsröhre angefügt. Nach Einfüllen des auf wenige C. C. abgedampften salpetersäurehaltigen Rückstandes wird im Glycerinbade bis zum Kochen erhitzt und etwas Kohlensäure durchgeleitet; hierdurch wird die Adhäsion der Luft an Wandungen bedeutend verringert und sie später leichter völlig entfernt. Man hebt nun die Trockenröhre aus dem Glycerinbade heraus und lässt halb erkaltet 4 höchstens 8 C. C., je nach Grösse der Röhre, der ausgekochten gesättigten, jedoch hier kalten Mischung von Eisenchlorür und Salzsäure zufliessen und entfernt sodann durch längeres Hindurchleiten von Kohlensäure die Luft. Es ist leicht, sich davon zu überzeugen durch Eintauchen der Gasentbindungsröhre in die Natronlauge und Auffangen entsprechender Mengen in der Eudiometerröhre. Es wird hierauf die Messröhre über die Entwicklungsröhre gebracht, die Trockenröhre in das Glycerinbad und mit Erhitzen solange fortgefahren, als noch Stickoxyd übertritt. Der in der Röhre zurückbleibende Theil wird zuletzt durch nachströmende Kohlensäure noch übergetrieben, was an der völligen Absorption durch die Natronlauge wahrzunehmen ist. Zur Absorption der Kohlensäure, welche dem Stickoxyd beigemengt ist, lässt man hier etwas länger mit der Natronlauge in Contact, ehe eine Uebertragung in das Kühlwasser geschieht, auch verwendet man Natronlauge von grösserer Concentration, etwa 20 %. —

Die ganze Operation verläuft hier sehr ruhig, ohne die Unannehmlichkeiten der verschiedenen Druckverhältnisse;

die Zersetzungskolben dürfen jedoch nie mehr als kaum zur Hälfte angefüllt sein, um Uebers pritzen zu verhindern.

Die Resultate bleiben ganz constant. —

Einwenden liesse sich allein, dass beim Durchleiten der Kohlensäure zur Entfernung der Luft nach Hinzufügen der Eisenchlorürlösung etwas Stickoxyd verloren gehen könne; betrachtet man aber die hohe Zersetzungstemperatur, wie aus angeführten Versuchen hervorgeht, so scheint die Wahrscheinlichkeit gering und war es mir nicht möglich, solches in messbarer, die Resultate beeinflussender Weise zu constatiren.

Zum Schlusse möge noch bemerkt sein, dass, welche Methoden auch zur Bestimmung der Salpetersäure in Form von Stickoxyd angewendet werden mögen, bei Berücksichtigung der kleinen Mengen kaum ausschliessbarer Luft, stets eine kleine Differenz im Resultate sich ergeben wird und zwar ein Minus bei den hier erläuterten Methoden. Bei meinen Versuchen schwankte das Minus zwischen 0,2 —0,8 Millig. Salpetersäure. —

Da die Berechnung der dem gefundenen Stickoxyd entsprechenden Salpetersäure etwas zeitraubend ist, dürfte nachfolgende Tabelle erwünscht sein, mittelst welcher durch einfache Multiplication sich der Salpetersäuregehalt ergiebt. z. B. Gefunden wurde:

5,2 C.C. Stickoxyd bei 730 M.M. Barometer und 17° Celsius;

5,2 × 2,138 = 11,12 Millig. Salpetersäure, da 1 C.C. Stickoxyd bei 730 M.M. Barometerstand und 17° Cels. gleich 2,138 Millig. Salpetersäure entspricht.

Beiliegende Tafel mit den skizzirten Zeichnungen der Apparate mögen dem weniger geübten Arbeiter besseres Verständniss geben.

1 Cubikcentimeter Stickoxyd ist gleich Salpetersäure bei:

Temp. nach Celsius.	Barometerstand in Millimeter.										Temp. nach Celsius.
	720.	**722.**	**724.**	**726.**	**728.**	**730.**	**732.**	**734.**	**736.**	**738.**	
	Mllg.	Mllg.	Mllg.	Mllg.	Mllg.	Mllg	Mllg.	Mllg.	Mllg.	Mllg.	
10°	2,177	2,183	2,189	2,195	2,202	2,208	2,214	2,220	2,226	2,232	10°
11°	2,167	2,173	2,179	2,185	2,192	2,198	2,204	2,210	2,116	2,222	11°
12°	2,157	2,163	2,169	2,175	2,182	2,188	2,194	2,200	2,106	2,212	12°
13°	2,147	2,153	2,159	2,165	2,172	2,178	2,184	2,190	2,096	2,202	13°
14°	2,138	2,143	2,150	2,155	2,162	2,168	2,174	2,180	2,086	2,192	14°
15°	2,128	2,134	2,140	2.145	2,152	2,158	2,164	2,170	2,076	2,182	15°
16°	2,118	2,124	2,130	2,135	2,142	2,148	2,154	2,160	2,066	2,172	16°
17°	2,108	2,114	2,120	2,126	2,132	2,138	2,144	2,150	2,056	2,162	17°
18°	2,098	2,104	2,110	2,116	2,122	2,128	2,134	2,140	2,046	2,152	18°
19°	2,088	2,094	2,100	2,106	2,112	2,118	2,124	2,130	2,036	2,142	19°
20°	2,078	2,084	2,090	2,096	2,102	2,108	2,114	2,120	2,026	2,132	20°
	740.	**742.**	**744.**	**746.**	**748.**	**750.**	**752.**	**754.**	**756.**	**758.**	
10°	2,238	2,244	2,250	2,256	2,263	2,269	2,275	2,281	2,287	2,293	10°
11°	2,228	2,234	2,240	2,246	2,252	2,259	2,265	2,271	2,277	2,283	11°
12°	2,218	2,224	2,230	2,236	2,242	2,248	2,255	2,260	2,266	2,273	12°
13°	2,208	2,214	2,220	2,226	2,232	2,238	2,244	2,250	2,256	2,263	13°
14°	2,198	2,204	2,210	2,216	2,222	2,228	2,234	2,240	2,246	2,253	14°
15°	2,188	2,194	2,200	2,206	2,212	2,218	2,224	2,230	2,235	2,242	15°
16°	2,178	2,184	2,189	2,196	2,202	2,208	2,214	2,220	2,225	2,232	16°
17°	2,168	2,174	2,179	2,186	2,191	2,197	2,204	2,209	2,215	2,222	17°
18°	2,158	2,163	2,169	2,175	2,181	2,187	2,193	2,199	2,205	2,211	18°
19°	2,147	2,153	2,159	2,165	2,171	2,177	2,183	2,189	2,195	2,201	19°
20°	2,137	2,143	2,149	2,155	2,161	2,167	2,173	2,179	2,185	2,191	20°
	760.	**762.**	**764.**	**766.**	**768.**	**770.**					
10°	2,300	2,306	2,312	2,318	2,324	2,330					
11°	2,290	2,295	2,302	2,307	2,313	2,319					
12°	2,280	2,285	2,291	2,297	2,303	2,309					
13°	2,269	2,275	2,281	2,287	2,293	2,299					
14°	2,259	2,264	2,270	2,276	2,282	2,288					
15°	2,249	2,254	2,260	2,266	2,272	2,278					
16°	2,238	2,244	2,250	2,256	2,262	2,268					
17°	2,228	2,234	2,240	2,246	2,252	2,258					
18°	2,218	2,223	2,229	2,235	2,241	2,247					
19°	2,207	2,213	2,219	2,225	2,231	2,237					
10°	2,197	2,203	2,209	2,215	2,221	2,227					

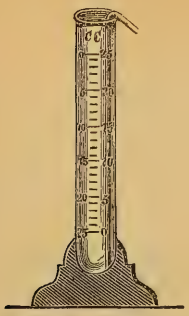


Fig. I. Graduirtes Reagensglas zur Bestimmung der Salpetersäure mittelst Indigolösung.

Fig. II. Kautschukventil in natürlicher Grösse.

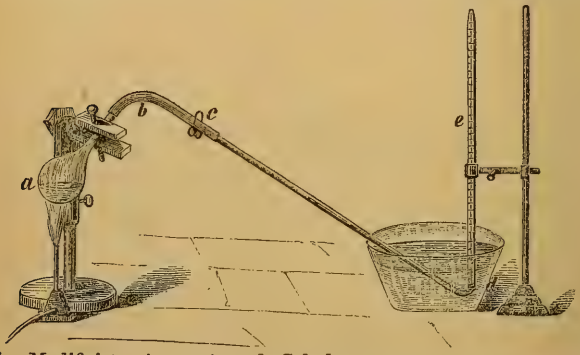


Fig. III. Modificirter Apparat nach Schulze.
a) Zersetzungskolben; b) Kautschukverbindung mit der Entwicklungsröhre; c) Quetschhahn; d) Kautschukventil; e) Graduirte Messröhre.

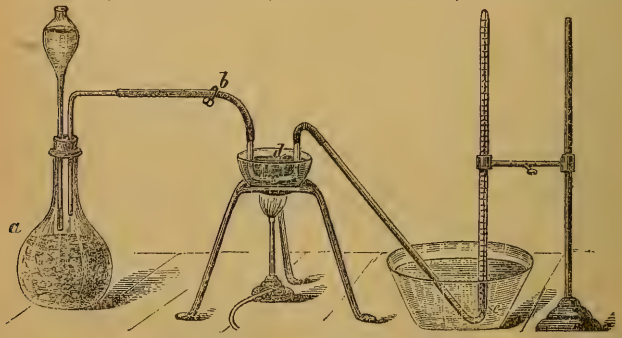


Fig. IV. Apparat mit Anwendung von Kohlensäure.
a) Kohlensäureentwicklungsapparat; b) Quetschhahn; c) Liebig'sche Trockenröhre im Glycerinbad d); e) Kautschukventil.

Mittheilungen aus dem Laboratorium.

Von E. Reichardt in Jena.

Arsenhaltige rothe Tapeten-Farbe.

Kaum hat man es dahin gebracht, dass die grünen Arsenikfarben weniger gebraucht werden, so taucht auch schon wieder anderes arsenhaltiges Farbmaterial auf. Es sind dies sogenannte rothe Lackfarben, rothe Pflanzenfarbstoffe auf Kreide, Thonerde u. s. w. fixirt, wie sie namentlich zu Tapeten verwendet werden und früher allgemein mit der Bezeichnung „Wiener Lack“ in den Handel kamen.

Diese Lackfarben erhalten durch Zusatz von Arsenik einen lebhafteren, feurigeren Ton und dies der Grund der Verwendung. Eine solche, sogar als arsenfrei bezeichnete Waare gelangte zur Untersuchung und ergab bei 2 Prüfungen einen Gehalt von

Arseniger Säure I = 1,96 Proc.
II = 2,49 „

Sämmtliches Arsen war als arsenige Säure vorhanden, daher auch die Angabe.

Es ist wohl genügend oft erwiesen worden, wie gesundheitsschädlich arsenhaltige Tapeten gewirkt haben, so dass auch über diese Fabrikate unbedingt das Verdammungsurtheil gesprochen werden muss. Schliesslich wird es aber doch nicht eher anders, als bis die Fabrikation arsenhaltiger Tapeten überhaupt verboten wird, was schon längst hätte geschehen sollen, so dass solche Producte sofort straffällig sind. Das Publikum hat ja äusserliche Kennzeichen der Schädlichkeit gar nicht und lässt sich natürlich durch die Schönheit der Farbe bestechen. Um so mehr dürfte es Aufgabe der Behörden sein, solche Producte direct und mit Strafe zu verbieten.

Metallisches Zink.

Von Demselben.

Eine Probe des käuflichen Metalles bestand aus:

Zink	98,481
Blei	1,336
Eisen, Zinn	Spur
	99,817.

Ueber Bestimmung der Schmelztemperatur organischer Körper.

Von C. H. Wolff, Apotheker in Blankenese.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes nachfolgender Fett- und Wachsarten bediente ich mich in etwas veränderter Form des von J. Löwe construirten sehr sinnreichen Apparates, dessen nähere Beschreibung sich in der Zeitschrift für analytische Chemie 11. Jahrgang, pag. 211 findet. Die Methode basirt auf der Thatsache, dass ein elektrischer Strom eines schwach wirkenden Elementes bei geschlossener Kette einen in den Schliessungsbogen eingeschalteten kleinen elektromagnetischen Weckerapparat in Thätigkeit setzt. Wird aber bei geschlossener Kette ein in den Schliessungsbogen eingeschalteter Platindraht, der in ein Quecksilberbad taucht, mit einer den elektrischen Strom nicht leitenden Substanz überzogen, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, so ist der Strom unterbrochen und erst in dem Augenblicke, wo der Ueberzug abschmilzt, findet der Strom wieder seinen Weg zum Wecker und das Lärmsignal kündet den Punkt an, bei welchem die herrschende Temperatur des Quecksilberbades als Schmelzpunkt der Substanz, mit der der Platindraht überzogen, zu notiren ist. —

Die übereinstimmende Genauigkeit der zu erzielenden Resultate wird wesentlich bedingt durch die Form und Dicke des Platindrahts, der mit der auf ihren Schmelzpunkt zu prüfende Substanz überzogen wird, sowie durch die gleich-

mässige Dicke dieses Ueberzuges. J. Löwe verwendet einen mässig dicken, unten zugespitzten Platindraht, der in eine Glasröhre eingeschmolzen, mittelst Stativ gehalten, lothrecht in das Quecksilber eingeschoben wird. Nachdem vorher ausgeglüht, soll man durch zwei- bis dreimaliges rasches Eintauchen desselben in die vorher geschmolzene Masse einen gleichmässigen Ueberzug erzielen. Trotz der genauen Befolgung dieser Vorschrift war es mir nicht möglich, in dieser Weise einigermassen übereinstimmende Resultate zu erzielen. Als Versuchsobject diente weisses Wachs und lagen die Schmelzpunkte desselben in 24 aufeinanderfolgenden Versuchen zwischen 61,2° C. und 65,4° C., mithin eine Differenz von 4,2° C., die eben nicht für die Genauigkeit der Methode sprach. Anstatt des dicken, unten zugespitzten Platindrahts, nahm ich nun einen dünneren, von der Stärke wie man ihn zu Löthrohrversuchen verwendet und bog denselben unten in einen runden Bogen um, dergestalt dass die Länge des umgebogenen Endes etwa 8 Millimeter betrug und der Abstand beider Enden, also die Biegung 5 Millimtr. ausmachte. Taucht man nun das umgebogene Ende ein oder zwei Mal in die geschmolzene Substanz, welche man vorher soweit hat erkalten lassen, dass sie an den Rändern des Gefässes, in denen sie geschmolzen, zu erstarren beginnt, so überzieht sich das eingetauchte Ende mit einer durchaus gleichmässig dicken Schicht der zu prüfenden Masse. Nach einiger Uebung gelingt dies leicht und wird dadurch wesentlich die übereinstimmende Genauigkeit der zu erzielenden Resultate bedingt. Bei einem dickeren, zugespitzten Platindraht ist dies sehr viel schwieriger auszuführen, entweder bildet sich an der Spitze eine kleine Kugel der erstarrten Masse oder aber dieselbe wird nicht genügend überzogen und ist dann nicht isolirt. Dann aber findet auch bei einem dickeren Platindraht wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Platins gegenüber Quecksilber nicht immer sofort ein Abschmelzen der Masse statt, wenn auch die Temperatur des Quecksilbers schon dem Schmelzpunkt der zu prüfenden Substanz gleichkommt; die äusserlich geschmolzene Masse adhaerirt noch am Platindraht

und steigt erst dann an die Oberfläche des Quecksilbers, stellt also den Contact her, wenn der Platindraht dieselbe Temperatur angenommen hat. Während dessen aber steigt das Thermometer und zeigt beim Ertönen der Glocke einen höheren Schmelzpunkt des Körpers, wie derselbe in Wirklichkeit ist. Diese Differenzen nahmen zu mit der Dicke des Platindrahts. In der von mir eben beschriebenen Weise abgeänderten Form hingegen lässt die Methode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig und ist sehr empfindlich, dass die mehr oder minder dicke Schicht der Substanz, deren Dicke ja nur Bruchtheile eines Millimeters ausmacht, womit das umgebogene Ende des Platindrahts überzogen ist, sich in Differenzen von $^1/_{10}$ Grade am Thermometer kund giebt. —

Als Beweis für die Genauigkeit führe ich hier wieder die Schmelzpunktbestimmung desselben weissen Wachses an, mit welchem ich nach der ersten Methode so divergirende Resultate erzielte. Das Mittel aus 22 aufeinanderfolgenden Bestimmungen ergab für weisses Wachs 62,8° C. als Schmelztemperatur; die niedrigste zu notirende Temperatur war 62,4° C., die höchste 62,9° C., mithin nur eine Differenz von 0,5° C.; in den meisten Fällen schellte die Glocke genau bei 62,8° C., welche Zahl auch als Mittel aus sämmtlichen 22 Versuchen erhalten wurde.

In dieser Weise wurde nun in einer Reihe von Versuchen der Schmelzpunkt für nachfolgende Körper bestimmt:

Ceresin	= 71,35° C.	
Gelbes Wachs	= 64,0° C.	
Weisses Wachs	= 62,8° C.	
Gelbes Wachs in Scheiben	= 60,1° C.	(wahrscheinlich mit Japanwachs vermischt.)
Stearin	= 51,45° C.	
Paraffin	= 49,5° C.	
Wallrath	= 45,2° C.	
Hammeltalg	= 45,6° C.	
Japanwachs	= 41,3° C.	
Cacaobutter	= 31,8° C.	

Da es sich bei der Prüfung dieser Methode nur um Schmelzpunktbestimmungen von Körpern unter 100° C. handelte, so benutzte ich ein einfaches, durch eine kleine Spirituslampe erwärmtes Wasserbad, in dessen obere durch einen Einlegering verkleinerte Oeffnung ein kleiner Porzellantiegel von 40—50 g. Inhalt passte. Dieser Tiegel diente zu drei Viertel mit Quecksilber gefüllt als Quecksilberbad. Dadurch, dass man jedes Mal nach einem beendigten Versuche den Tiegel mit dem Quecksilber aus dem Wasserbade herausnehmen und in eine daneben stehende Schaale mit kaltem Wasser abkühlen konnte, wurde es möglich eine ganze Reihe von Schmelzpunktbestimmungen nach einander in verhältnissmässig kurzer Zeit auszuführen. Das Wasserbad muss soweit mit Wasser gefüllt sein, dass der Tiegel davon umgeben wird; es findet dadurch eine langsame und gleichmässige Erwärmung des Quecksilberbades statt. In dieses taucht man nun einerseits den durch eine an einem Statif befestigten kleine Zange oder Pincette gehaltenen Platindraht dergestalt, dass der umgebogene überzogene Theil 4—5 Millimeter in das Quecksilber untertaucht, das kurze Ende aber noch aus dem Quecksilber hervorragt, andererseits ein in eine Glasröhre eingeschlossenes genaues, in $^1/_5$ Grade getheiltes Thermometer, an dessen unteren Theil durch Ueberschieben eines Gummiringes ein Platindraht befestigt ist, der mit in das Quecksilberbad taucht und mit seinem anderen Ende durch Kupferdraht die Verbindung mit dem einen Pol der Glocke herstellt. Das Ablesen am Thermometer geschieht am besten mit der Loupe, wodurch es möglich wird, noch $^1/_{10}$ Grade genau schätzen zu können. —

Als galvanisches Element kann jedes schwach wirkende Element mit nicht zu grosser Spannung dienen, um ein Durchbrechen der isolirenden Schicht zu vermeiden; sehr bequem dazu sind die kleinen mit saur. chromsaur. Kali und Schwefelsäure gefüllten einfachen Flaschenelemente, bei denen man durch mehr oder weniger tiefes Einsenken der Kohlen-Zinkplatten beliebig starke Intensität des Stromes erzeugen kann. Den einen Pol desselben verbindet man mit der Pincette oder

Zange, die den Platindraht hält, den anderen direct mit der Glocke. Nach beendigtem Versuche entfernt man Thermometer und Platindraht, setzt den Tiegel mit Quecksilber zur Abkühlung in kaltes Wasser, glüht den Platindraht aus, überzieht ihn von Neuem mit geschmolzener Masse und kann nach wieder erfolgter Zusammenstellung des ganzen Apparates in wenigen Minuten zu einem neuen Versuche schreiten. —

Fichtelit und Retén in den Torfmooren des Fichtelgebirges.

Von Albert Schmidt, Apotheker in Wunsiedel.

Im Sommer letztvergangenen Jahres mit Ausbeutung eines der vielen und ausgedehnten Torflager des Fichtelgebirges beschäftigt, wurde mein Augenmerk beim Aufschlichten der Torfstücke auf Exemplare derselben gelenkt, welche stellenweise mit einer glänzenden, fein krystallinischen Masse bedeckt waren.

Die Torfstücke sind diejenigen (in der Regel unteren, stärkeren Stamm-)Theile der in veränderter Form das Torflager bildenden Bäume, hier Nadelbäume, welche von dem Vertorfungs-(Verkohlungs-)Prozesse wenig oder gar nicht ergriffen wurden. Da mir in der Folge die Arbeiter immer mehr von der beschriebenen Masse brachten, sah ich mich veranlasst, der Erscheinung einige Aufmerksamkeit zu widmen. —

Einige ähnlich behaftete, in den Sammlungen meines Vaters befindlichen Holzstücke waren mit „Fichtelit“ signirt und später von mir angestellte vergleichende Versuche ergaben, dass dieser Ueberzug identisch mit dem neuerdings gefundenen ist. Ich hatte Fichtelit vor mir, einem wenig bekannten Kohlenwasserstoff, den die Lehrbücher bisher nur einige Worte widmen konnten. Derselbe erscheint als feine, sehr leicht abbröckelnde Masse in büschelförmig gelagerten, monoklinometrischen Kryställchen oder spröden, manchmal auch

etwas gelblichen Schüppchen auf den beschriebenen Torfstücken aufgelagert und zwar so, dass einzelne Stellen wie mit denselben bestreut erscheinen. Seine Formel wird von Gorup C^4H^7 angegeben, Clark beschreibt $\begin{matrix} C\ 87{,}27 \\ H\ 12{,}72 \end{matrix} = C^{80}H^{70}$, während Bromeis C^4H^6 berechnet. Nach Trommsdorf wäre der Fichtelit identisch mit einem bei Utznach gefundenen Braunkohlenharze CH^2, das Schrötter Könlit*) nannte. Letzteres Schmelzpunkt ist 114° C., während der des Fichtelits von allen auf 46° C. angegeben wird. Bei 320° soll er kochen. Der Fichtelit ist in Aether löslich, sublimirbar und zersetzt sich dabei nicht. Eine Zersetzung desselben konnte ich jedoch beobachten. Ich hatte in einem mit einem Glasdeckel versehenen Kästchen einige mit schönen Kryställchen bedeckte Holzstücke aufbewahrt. Im Laufe der Monate hatten sich auf der Glasscheibe Oeltropfen abgesetzt, ein Zeichen, dass eine allmählige Zersetzung des Fichtelits bei gewöhnlicher Temperatur und verhältnissmässig geringem Luftzutritte möglich. Leider bin ich im Augenblicke wegen Mangel an Hilfsmitteln nicht im Stande, diese Zersetzung selbst weiter zu beobachten, oder die Producte derselben zu erforschen.

Neben dem Fichtelite findet sich in den Torfmooren des Fichtelgebirges unter gleichen Verhältnissen ein anderer Kohlenwasserstoff, der allerdings minder oft aufgefunden, wenigstens gelang es mir in der kurzen Zeit, die mir zu meinen Beobachtungen angewiesen war, nur einmal, ihn zu erhalten, den Fritsche **) Retén genannt hat. Dieses Retén, neuerdings $C^{14}H^{10}$ kommt in ächten, stark glänzenden Kryställchen vor, welche durch das ganze Holz mehr oder weniger vertheilt sind. Es ist vom Fichtelite dadurch zu unterscheiden, dass es sich aus einer Aetherlösung auf einer Glasplatte sofort beim Verdampfen des Aethers fast krystallinisch ausscheidet, während unter gleichen Bedingungen Fichtelit harz-

*) Scheererit?

**) Journal f. pract. Chemie. Bd. 82, 321.

artig sich vorfindet, aus welchem Zustande er erst allmählig in den krystallinischen übergeht. Im Schwefelsäurehydrat löst es sich, wenn auch nur langsam und giebt mit Trinitrophenol eine in kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung. Als Schmelzpunkt wird 213° C. angegeben. Ob dieses Retén identisch mit dem in Steinkohlentheere enthaltenen Anthracen oder mit dem Phylloretin von Forchhammer*) sei, vermag ich nicht zu unterscheiden.

Beschäftigen wir uns etwas mit der muthmasslichen Entstehungsweise der beiden beschriebenen Kohlenwasserstoffe, so wurde früher (Schmidt, Torfmoore des Fichtelgebirges, Bayreuth 1862) eine zwar gut combinirte, aber etwas unwahrscheinliche Theorie der Entstehung angegeben. Ein Theil Kohlenstoff ist während der Vertorfung des Holzes mit einem Theile Sauerstoff als Kohlensäure fortgegangen, ein anderer Theil des ersteren aber, der vielleicht mit Humussäure verbunden gewesen sein mag, habe mit Wasserstoff diese Kohlenwasserstoffe gebildet. Diese Annahme zerfällt, wenn wir die Art und Weise, wie die beiden behandelten Körper auf den Stücken gelagert sind, betrachten; was uns den besten Fingerzeig giebt. Nur da sind Fichtelit und Retén an den Torfstücken zu finden, wo sich in früherer Zeit, bevor an anderen Theilen des Stammes die Torfbildung vollständig und hier zum Theile vor sich ging, die den Nadelhölzern **) charakteristischen Harzgänge befunden haben müssen.

Ich besitze Stücke, welche in dieser Hinsicht keinen Zweifel zulassen. — Es ist also mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass Fichtelit und Retén, wie sie sich in den Torflagern von Zeitelmoos bei Wunsiedel und seltener bei

---

*) Annalen der Chemie u. Pharm. XLI. p. 39.

**) Wir haben nur mit Nadelhölzern zu rechnen, da die Torfmoore des Fichtelgebirgs nur von Coniferen — Fichte, Tanne, Föhre — gebildelt wurden, zwischen denen nur vereinzelt Birkenstämme, Haselnussstauden und Erlen sich vorfinden.

Rednitz und in der Seelohe vorfinden,*) fossile Harze sind (letzteres vielleicht noch etwas äther. Oel: Terpenthinöl haltend?) i. e. durch den Vertorfungsprocess angegriffene und modificirte Baumharze.

Bisher wurde in dem ganzen Gebirge nur geringe Mengen der beiden behandelten Körper aufgefunden, da in der neuern Zeit in anderen Torfstichen wie in den meinen nicht darnach gesucht wurde. Ich zweifle aber nicht, dass es gelingen wird, mehr von diesen höchst interessanten, bisher so seltenen Körpern zu finden und zu beobachten.

In jeder Hinsicht bieten die Torfmoore des Fichtelgebirges mit ihrer lebenden und vergangenen Flora, ihren zwar wenigen, aber interessanten Mineralien (Vivianit etc.) dem Forscher ein weites und ergiebiges Feld.

Wenn es Ihnen erwünscht sein wird, ein anderes Mal mehr darüber.

Ueber den Balsam von Liquidambar Styraciflua.

Von W. L. Harrison.

(Aus dem American Journ. of Pharmacy, April 1874. p. 161.)

(Eingesandt von Wittstein.)

Dieser Balsam, allgemein bekannt unter dem Namen wohlriechendes Gummi, ist der natürliche Ausfluss des Liquidambar Styraciflua, eines Baumes aus der Familie Hamamelaceae, Unterabtheilung Balsamifluae (Gray), der beinahe in allen Theilen der nordamerikanischen Union, aber am häufigsten in den südlichen vorkommt. Er scheint feuchte Standorte zu lieben, wird aber auch in höheren trocknen Lagen angetroffen. Auf günstigem Boden erreicht er eine Höhe von 50 bis 60 Fuss und eine Dicke von 2 bis 4 Fuss.

Der Stamm ist mit einer graulichen, tief gefurchten Rinde bedeckt, und die Zweige haben ihrer ganzen Länge nach

---

*) Neuerdings wurden auch in den Stichen grössere Quantitäten der beschriebenen Harze aufgefunden.

dicke korkartige Erhöhungen. Die Blätter sind handförmig, tief fünf- bis siebenlappig, die Lappen zugespitzt, glatt und glänzend, hellgrün, im Herbste karmoisinroth werdend.

Die Blüthen sind meist monöcisch und bilden Köpfe oder Kätzchen, die unfruchtbaren zu kegelförmigen nackten Trauben vereinigt, ihre Staubgefässe zahlreich, die Fäden kurz. Die fruchtbaren Blüthen bestehen aus mehreren zweikammerigen, zweischnäbeligen Ovarien, haben statt des Kelches kleine Schuppen, hängen sämmtlich mehr oder weniger zu einem kugeligen Kätzchen zusammen und werden bei der Fruchtreife hart. Griffel sind zwei vorhanden, ferner mehrere Eier, von denen aber nur eins bis zwei zur vollständigen Ausbildung gelangen.

Den Balsam gewinnt man durch Einschnitte in die Rinde. Was ausfliesst, besitzt anfangs eine gelbliche Farbe und die Consistenz eines dicken Sirups; beim Stehen nimmt die Verdickung noch mehr zu, auch die Farbe verdunkelt sich und zuletzt bleibt eine ganz harte Masse zurück, welche auf dem Bruche verschiedenartig, dunkelbraun und weissfleckig erscheint. Sie riecht angenehm benzoëähnlich, schmeckt balsamisch und etwas brennend, löst sich in Weingeist, Aether, Chloroform und fetten Oelen; die weingeistige Lösung reagirt schwach sauer.

Zur näheren Ermittlung seiner Bestandtheile benutzte ich einen Balsam, der im südöstlichen Virginien gesammelt worden war. 4 Unzen desselben von halbflüssiger Consistenz wurden mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron so lange destillirt, als noch Oel überging. Auf dem Destillate schwamm etwa eine halbe Drachme farblosen Oeles.

Der Retorten-Inhalt wurde von dem ausgeschiedenen Harze abfiltrirt, und das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt. Es erfolgte dadurch eine reichliche hellgelbe Ausscheidung, die nach dem Waschen und Trocknen mit Petroleumbenzin erhitzt, sich bis auf ein wenig braunes Harz löste. Aus dieser Lösung krystallisirten beim Erkalten kleine vollkommen weisse Nadeln von Zimmtsäure heraus.

Die von dem durch die Schwefelsäure entstandenen Niederschlage getrennte Flüssigkeit war trübe und enthielt noch etwas Zimmtsäure. Man verdunstete sie zur Trockne, und behandelte die trockne Masse mit heissem Benzin, welches die darin befindliche Zimmtsäure aufnahm.

Die Verunreinigungen des Balsams (Rindenfragmente etc.) betrugen 160 Gran; diese von 4 Unzen avoirdupois = 1750 Gran abgezogen, bleiben 1590 Gran für den reinen Balsam; und da derselbe 88 Gran Zimmtsäure lieferte, so beträgt der Gehalt des reinen Balsams an dieser Säure $5^1/_2$ Procent.

Dass die erhaltene Säure in der That Zimmtsäure war, zeigten die nachstehenden Reaktionen. Auf Platinblech erhitzt, schmolz sie erst, fing dann Feuer, brannte mit russender Flamme, und stiess scharfe reizende Dämpfe aus. Kalte conc. Schwefelsäure färbte sie erst gelb, löste sie dann unter Erwärmung mit hellbrauner Farbe, und aus dieser Lösung schied sich beim Verdünnen mit Wasser ein bräunlich-weisses Pulver ab (Sulphocinnaminsäure). Mit Chlorkalklösung versetzt, trat erst Bittermandelöl mit seinem charakteristischem Geruche und dann benzoësaurer Kalk auf, durch Schwefelsäure und doppeltchromsaures Kali entstanden ebenfalls Bittermandelöl und Benzoësäure.

Das von der Extraktion der Zimmtsäure zurückgebliebene Harz wurde mit kochendem Petroleumbenzin behandelt, die Flüssigkeit abgegossen und zum Erkalten hingestellt, worauf sich eine gelblich weisse ölähnliche Masse absetzte, welche sich wie Styracin verhielt. Mehrere Wochen unter dem Benzin aufbewahrt, war nemlich die Masse krystallinisch geworden, und auch an den Wänden des Gefässes fanden sich nadelförmige Gruppen von Styracin. Salpetersäure verwandelte dasselbe, unter Entwicklung eines Geruchs nach Bittermandelöl, in ein gelbes Pulver. Schwefelsäure und chromsaures Kali entbanden ebenfalls daraus Bittermandelöl. Schwefelsäure allein verkohlte es schon in der Kälte. Es war ganz unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, und noch löslicher in Aether. Kalkwasser, sowie Ammoniakliquor waren ohne Wirkung. Mit Kalihydrat erhitzt, entstand zimmt-

saures Kali und eine braune harzähnliche, angenehm zimmtartig riechende Substanz. Es verband sich nicht mit Säuren, wurde aber dadurch löslicher; so trübte sich eine Lösung von 1 Theil Styracin in 8 Theilen kochenden Weingeistes beim Erkalten, klärte sich aber auf Zusatz von ein wenig Schwefelsäure sofort wieder vollständig.

Das durch Destillation erhaltene ätherische Oel, das Styrol, scheint mit dem des Styrax identisch zu sein. Es ist ein fast farbloser Kohlenwasserstoff von eigenthümlichem aromatischen, dem des Balsams ähnlichem Geruche, anhaltend brennendem Geschmacke, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und fetten Oelen. Schwefelsäure wirkt nicht bemerkenswerth ein; Salpetersäure verwandelt es in eine röthliche harzartige Masse, während ein Geruch auftritt, welcher mit dem des Terpenthinöls übereinstimmt.

Das Harz, welches nach der Entfernung der Zimmtsäure, des Styracins und Styrols zurückgeblieben, war dunkelbraun, beinahe geruch- und geschmacklos, völlig löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

In einer früheren Arbeit über diesen Balsam von Creecy (1860) wird die Säure desselben als Benzoësäure bezeichnet, weil sie mit Chlorkalk keinen Geruch nach Bittermandelöl entwickelt habe. Es muss dies auf einem Irrthume beruhen; wenigstens verhielt sich die von mir aus dem Balsam erhaltene Säure durchaus nur wie Zimmtsäure.

Die (auf Prof. Maisch' Vorschlag gemachte) Anwendung des Petroleum-Benzins zur Reindarstellung der Zimmtsäure wurde praktischer befunden als die des Weingeistes, denn jenes greift das Harz nicht an und nimmt weniger Säure als der Weingeist auf, giebt daher weniger Verlust in der Mutterlauge. Denselben Vortheil gewährt das Benzin für die Extraktion des Styracins.

Aus den vorstehenden Erfahrungen geht hervor, dass die Balsame des Liquidambar Styraciflua und des L. orientale sehr nahe verwandt sind.

Ueber die Balsame des Liquidambar Styraciflua und des L. orientale.

Von J. M. Maisch.

Die interessanten Resultate, welche Harrison erhalten hat, lassen keinen Zweifel übrig an der Identität der balsamischen Ausflüsse der asiatischen und amerikanischen Art der Gattung Liquidambar. Der Unterschied in ihrer äusseren Beschaffenheit rührt nur von den verschiedenen, zu ihrer Gewinnung angewandten Methoden her. Während nemlich der amerikanische Balsam selbst dann, wenn er durch längere Berührung mit der Luft eine dunkle Farbe angenommen hat, in dünner Schicht noch vollkommen durchsichtig ist, besitzt der asiatische eine eigenthümliche graue Farbe und erscheint so lange trübe, bis das in ihm enthaltene Wasser ausgetrieben oder er durch längere Ruhe geklärt ist, in welch' letzterm Falle die untere Schicht zwar noch die frühere Trübheit, die obere aber die Klarheit zeigt, welche der natürliche Ausfluss des L. orientale unzweifelhaft besitzt, obwohl die Farbe des letztern im frischen Zustande gewiss weit heller ist, als die der geklärten Handelswaare. Sind diese Voraussetzungen richtig, so durfte man erwarten, dass durch Einführung von Wasser der amerikanische Balsam ein ähnliches trübes Ansehn bekommen werde, als der asiatische. Ein von Harrison im Laboratorium des Philadelphia College of Pharmacy angestellter Versuch bewies die Richtigkeit dieser Annahme; als nemlich der Balsam nebst ein wenig Wasser im Wasserbade erhitzt und fleissig umgerührt wurde, nahm er eine graue Farbe an und blieb beim Erkalten trübe. Die Aehnlichkeit würde gewiss noch grösser ausfallen, wenn man die frische Rinde von L. Styraciflua gehörig zerkleinert mit heissem Wasser behandelte und dann auspresste.

Noch einige andere von Harrison angestellte Versuche sind interessant genug, um hier ebenfalls mitgetheilt zu werden.

Im Jahre 1871, als ich die näheren Bestandtheile des Styrax darstellte, erkannte ich die Löslichkeit des Styracins in Petroleum-Benzin, und im Febr. 1872 legte ich in einer Sitzung des Philadelphia College of Pharmacy einige der erhal-

tenen Producte vor, darunter auch Styracin, welches nach Simon und Toel bereitet war, und durch Krystallisation aus Weingeist nur mit grossem Verluste rein erhalten werden konnte; ferner Styracin gewonnen aus vorher mit Sodalösung erschöpftem Styrax durch direkte Behandlung mit heissem Benzin, aus dem es sich beim Erkalten gleich ganz rein geschieden hatte. Als ich den Styrax-Rückstand wiederholt mit Benzin auszog, erschienen die ferneren Ausscheidungen amorph und wurden erst nach kürzerem oder längerem Liegen krystallinisch. Bei der letzten Ausscheidung, welche schwach gelblich aussah, begann dieser Uebergang aus der amorphen in die krystallinische Form erst nach Verlauf von zwei Jahren, und er ist jetzt, nach 32 Monaten, noch immer nicht zum Schlusse gelangt, obgleich die Masse fleissig umgerührt worden war. Toel's Beobachtung, dass geschmolzenes Styracin, welches der Krystallisation widersteht, beim Berühren mit einem spitzen Instrumente rasch zu sternförmig gruppirten Nadeln erstarrt, wäre dahin zu modificiren, dass die Hitze nicht zu lange und zu wiederholt eingewirkt haben darf.

Harrison fand ferner, dass das aus dem amerikanischen sowie aus dem asiatischen Styrax durch Benzin extrahirte und in schneeweissen Krystallen abgeschiedene Gemenge von Zimmtsäure und Styracin an verdünnten Ammoniakliquor alle Säure abgiebt und das Styracin zurücklässt. Aus der ammoniakalischen Lösung lässt sich dann die Zimmtsäure durch Salzsäure oder Schwefelsäure niederschlagen. Dieser Weg scheint mir der beste und rascheste zur Gewinnung reiner Zimmtsäure aus dem Styrax, vorausgesetzt, dass man auf das Styrol verzichten will; und falls man auch das Styracin nicht bedarf, so destillirt man das Gemenge von Styracin und Zimmtsäure mit Aetznatronlauge, wobei Styron (Zimmtalkohol) übergeht, und übersättigt den Rückstand mit Salzsäure. Es fällt dadurch ausser der schon vorhanden gewesenen Zimmtsäure auch die aus dem Styracin entstandene nieder.

Durch heisse Behandlung dieser Balsame mit Sodalösung wird alle Zimmtsäure extrahirt, aber nicht das Styracin; lässt man dann Benzin einwirken, so nimmt dieses das Styracin auf.

Der Balsam unseres Liquidambar wird in einigen Distrikten der Südstaaten medicinisch angewandt, wie es scheint, hauptsächlich als reizendes Expektorans, und zwar sowohl in Form eines Sirups als auch einer Tinktur.

B. Monatsbericht.

Digitalin.

Der Preis, der von der französischen Akademie der Wissenschaften für die Reindarstellung des in der Digitalis wirksamen Princips ausgesetzt war, ist einem Herrn Ch. Nativelle zu Theil geworden. Derselbe giebt die Eigenschaften des auf ziemlich mühsame Weise gewonnenen Körpers an, wie folgt:

Das Digitalin bildet leichte, weisse, um eine Axe gruppirte, nadelförmige Krystalle, besitzt den andauernden, sehr bitteren Geschmack der Pflanze. Obwohl kaum löslich in Wasser, theilt es diesem doch allmählig eine Bitterkeit mit. In 6 Theilen heissen und 12 Theilen kalten Alkohols von 90° ist es leicht löslich, wenig in absolutem Alkohol, in Aether nur spurweise. Chloroform ist sein bestes Lösungsmittel, in Chloral gelöst ertheilt es diesem eine röthliche Farbe, die durch einen weinfarbenen Ton ins Grünblaue übergeht. Erwärmt bis unter 100° werden die Krytalle stark electrisch. Von Säuren wird es gelöst mit verschiedenen Farbenerscheinungen: von Salzsäure gelb ins Smaragdgrüne gehend, — von Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Brom, stachelbeerroth, sodann mit Wasser verdünnt, wieder grün, — von Salpetersäure, anfänglich unverändert, wird es gelb nach Zusatz von Wasser, — von Königswasser gelb dann dunkelgrün — von Salpeter-Schwefelsäure erst tiefroth, dann dunkelviolett.

Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es zunächst, bräunt sich unter Schäumen und hinterlässt keine Spuren. Krystallisirtes Digitalin ist geruchlos, stickstofffrei, neutraler Reaction. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

$$C = 51{,}33,\ H = 6{,}85,\ O = 41{,}82.$$

Die Ausbeute an reinem Digitalin ist 1 pro Mille. Eine relativ grosse Menge von sogenanntem amorphen Digitalin bleibt in den Mutterlaugen, aus dem das krystallisirte gewonnen wurde.

Eine andere in der Pflanze enthaltene und vom Verfasser isolirte Verbindung ist das Digitalëin, von scharf bitterem

Geschmack und in Wasser vollkommen löslich, procentische Zusammensetzung:

$$C = 54{,}72,\ H = 9{,}22,\ O = 36{,}06. —$$

Ein dritter krystallisirter, in Wasser unlöslicher Körper ist das Digitin. Es ist ohne Geschmack und physiologische Wirkung. Der Verfasser hat neuerdings sein Verfahren, das krystallisirte Digitalin zu gewinnen, noch wesentlich verbessert, das immerhin umständliche Verfahren ist jedoch hier nicht gut wiederzugeben.

Besonders bemerkenswerth sind die Beobachtungen Nativelle's über den Gehalt verschiedener Pflanzentheile an Digitalin. Die beste Ausbeute wird aus den Blättern des Fingerhuts erhalten im zweiten Jahre zur Zeit, wo die ersten Blüthen in der Knospenlage sich befinden, wie seiner Zeit schon der englische Arzt Withering hinsichtlich der Wirksamkeit der Extracte bemerkte. (*Moniteur scientifique. Septembre 1874. 822.*). *C. E.*

Jervin in Veratrum viride.

Mitchell hat dieses bislang nur in Veratrum album nachgewiesene Alkaloïd auch in V. viride aufgefunden. Das feine Pulver der Pflanze wird mit starkem Alkohol ausgezogen, der Alkohol bis auf ein Geringes abgezogen, der Rückstand mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser gemischt, wodurch sich Harz abscheidet. Man filtrirt, concentrirt und macht die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron stark alkalisch. Der dadurch entstandene Niederschlag wird nach dem Trocknen mit starkem Alkohol behandelt, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit sehr verdünnter Schwefelsäure digerirt. Beim Abkühlen setzt sich ein körniges Pulver, schwefelsaures Jervin ab, aus dem man durch Digestion mit kohlensaurem Natron die Basis abscheidet. Zu fernerer Reinigung löst man sie in Essigsäure auf und schlägt mit Ammoniak nieder. Der getrocknete Niederschlag stellt ein weisses, leichtes, geschmack- und geruchloses, schwach alkalisch reagirendes Pulver dar, welches bei 400°Fht. schmilzt, in höherer Temperatur mit russiger Flamme verbrennt. In Wasser unlöslich, in heissem Alkohol sehr leicht löslich, beim Erkalten sich fast ganz wieder abscheidend und öfters krystallinisch, in Chloroform leicht, in Benzin schwer löslich. Essigsaures und phosphorsaures Jervin sind in Wasser leicht, schwefelsaures, salpetersaures und salzsaures Jervin in Wasser und Alkohol schwer löslich. Aus den Salzlösungen wird

die Basis durch Goldchlorid gelb, käsig, durch Platinchlorid gelb, körnig, durch Rhodankalium und Jodquecksilberkalium weiss gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung färbt sich das Jervin erst strohgelb, dann grün, die salzsaure und salpetersaure Lösung färbt sich beim Kochen strohgelb. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Nr. 197. April 1874. P. 796.*). *Wp.*

Eisen nicht fällende Chinapräparate.

Während auf der einen Seite die Chinaalkaloïde durchaus nicht in allen Fällen die direkten Auszüge der Chinarinde für therapeutische Zwecke zu ersetzen vermögen, wird die Anwendung der letzteren sehr häufig durch den Umstand erschwert, dass stets ein sehr unschön aussehendes Gemenge erhalten wird, wenn gleichzeitig ein Eisenpräparat zugesetzt werden soll. M. W. Borland hat sich die Aufgabe gestellt, eine flüssige Arzneiform zu finden, welche einen direkten Chinarindenauszug enthält und durch Eisensalze nicht gefällt wird. Er hat diesen Zweck in, wie uns scheint, völlig zufriedenstellender Weise dadurch erreicht, dass er die gewöhnliche Chinatinktur sechs Stunden lang mit einem Achtel ihres Gewichtes frisch gefällten Eisenoxydhydrates macerirt, filtrirt und den Filterinhalt solange mit Weingeist auswäscht, bis das ursprüngliche Gewicht der Tinktur wieder erreicht ist. Diese bleibt jetzt auf Zusatz von Eisensalzen vollständig klar, da ihr aller Gerbstoff entzogen ist, während sie alle anderen wirksamen Bestandtheile der Chinarinde in ihrer natürlichen Mischung enthält, soweit solche überhaupt durch den Weingeist extrahirt wurden; ob aber auch in der gleichen absoluten Menge, wie vorher, dürfte noch zu entscheiden sein. (*The Pharmacist. Novemb. 1874. pag. 350.*).

Dr. *G. V.*

Eine neue Reaktion des Pfefferminzöles.

Dr. Roucher hat beobachtet, dass gewöhnliche Essigsäure, wenn man ihr fünf Procent Pfefferminzöl zusetzt, nach Verlauf von etwa einer Stunde sich blau zu färben beginnt. Wird die Färbung allmählig dunkler, so zeigt die Flüssigkeit einen sehr hübschen Dichroismus, indem sie im durchfallenden Lichte tiefblau, im reflektirten dagegen schön zinnoberroth erscheint. Durch Wasserzusatz wird eine blaue Substanz gefällt, welche sich auf dem Filter rasch röthet und an der

Luft nach und nach farblos wird. Die ursprüngliche Blaufärbung ist nicht constant, sondern geht durch Grün in Gelb über. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. pag. 354.*). Dr. *G. V.*

Experimente mit einigen Camphorsorten.

Nach Flückiger krystallisirt der gewöhnliche Camphor in Formen, die zum hexagonalen System gehören und im polarisirten Lichte brillante Farben zeigen. Er lenkt einen Strahl polarisirtes Licht nicht ab, wohl aber zeigen sich Lösungen des Camphors in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff dextrogyr.

Die Krystalle des Borneo-Camphors gehören zum cubischen System und sind ohne Wirkung auf polarisirtes Licht. Die alkoholische Lösung ist rechts ablenkend, doch weniger als die des gewöhnlichen Camphors.

Ngai-Camphor gehört in's cubische System. Obwohl sonst mit dem Borneo-Camphor sich gleich verhaltend und von gleicher Zusammensetzung ist doch die alkoholische Lösung desselben lävogyr.

Ein 1864 auf dem Londoner Markte erschienener und seines eigenthümlichen Geruchs wegen für eine besondere Sorte gehaltener Camphor war nach seinem optischen Verhalten ein Gemisch von cubischem Camphor und einem doppelt brechenden. Gewöhnlicher-, Borneo- und Ngai-Camphor, mit einem gleichen Gewicht Chloralhydrat in einem verschliessbaren Gefäss hingestellt, verflüssigen sich schon nach einigen Stunden.

Jeanjean erhielt vor Jahren als Gährungsproduct des Krappzuckers einen camphorartigen Körper von der Zusammensetzung des Borneo-Camphors, aber mit der gleichen Rotationskraft des Ngai-Camphors. Fl. hält den Krapp-Camphor mit letzterem für identisch, da beide mit Salpetersäure ein Product von der Zusammensetzung und der Krystallform des gewöhnlichen Camphors liefern, das aber eben so stark lävogyr ist als dieser dextrogyr.

Nach Chautard liefert das Oel von Chrysanthemum Parthenium beim Abkühlen oder bei der Behandlung mit Salpetersäure einen Camphor, der wahrscheinlich mit dem Krapp-Camphor identisch ist. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Nr. 199. April 1874. P. 829.*). *Wp.*

Einfluss der Gegenwart des Stickstoffs in der Gewebsfaser auf die direkte Fixation der Anilinfarben.

Wenn nach J. Jacquemin Wolle und Seide direkt, ohne vorhergehende Beizung, die Anilinfarben annehmen, so ist das doch nicht der Fall mit der Baumwolle und jeder anderen vegetabilischen Faser, denn diese bedürfen dazu eines Beizmittels.

Man erklärt dieses abweichende Verhalten der Wolle und Seide durch den Stickstoffgehalt ihrer animalischen Faser, und nennt davon das Behandeln der Baumwolle mit Albumin, zum Zweck der Erleichterung des Bindens der Farbe durch dieselbe, das Animalisiren. Dieser Ausdruck giebt uns aber noch keinen genügenden Aufschluss über Ursache des Erfolgs; um hier zu einem befriedigenden Resultate zu gelangen, muss man den Stickstoff in das Molekül der Baumwolle einführen, und dann versuchen, ob sie sich direkt färben lässt.

Die darüber angestellten Versuche zeigen, dass die allgemeine Ansicht eine gewisse Berechtigung hat, denn es gelang Jacquemin, das Pyroxylin (Schiessbaumwolle) direkt in warmen Lösungen von Fuchsin oder Anilinblau ebenso zu färben, wie Wolle und Seide. Das so gefärbte Pyroxylin verbrennt noch ebenso leicht und lebhaft wie vorher.

Es ist allerdings wenig wahrscheinlich, dass sich aus dieser Beobachtung ein praktisches Ergebniss ziehen lässt, denn Gewebe aus gefärbtem Pyroxylin wären der Gefahr einer weit leichteren Verbrennung ausgesetzt. Zwar liesse eine solche Gefahr sich erheblich vermindern, wenn die Fäden so gefärbter Baumwolle bloss zum Einweben in sogenannte gemischte Stoffe, welche unter dem Namen „Artikel von Roubais oder Sainte-Marie-aux-Mines“ bekannt sind, verwendet würden.

Bemerken muss ich übrigens, dass die Anwesenheit des Stickstoffs in einem organischen Körper noch keineswegs demselben die Fähigkeit verleihet, sich mit künstlichen Farbstoffen zu vereinigen. So nahm z. B. das Cyanid in einem 80° heissen Fuchsinbade keine Farbe an. (*Journ. de Pharm. et de Chimie, Juni 1874, t. XIX, p. 436.*). *W.*

Directe Verbindung der Chromsäure mit der Wolle und Seide, und ihre Anwendung in der Färberei.

Nach Versuchen E. Jaquemin's besitzt die Chromsäure die Eigenschaft, sich direct mit der Wolle und mit der Seide zu vereinigen, und ohne dieselbe zu verändern, mit ihnen eine Verbindung zu bilden, welche dem Waschen und den Seifen wiedersteht, und daher in der Färberei benutzt werden kann. Um weisse Wolle rein gelb zu färben, bringt man sie nach Jaquemin in ein Bad von 60° Cs., welches 20 % kohlensaures Natron enthält, um die letzten Spuren schwefliger Säure zu entfernen; nach dem Waschen wird die Wolle in ein lauwarmes Bad von Chromsäure, welches per Kilogramm zu färbender Wolle besteht aus:

Kalibichromat	60,0 g.
Schwefelsäure von 66° B.	60,0 „
Wasser	40 bis 50 Liter.

Bei einer Temperatur von 30° Cs. erhält man in einigen Minuten ein schönes Strohgelb. Um dunkle Nuancen zu erhalten, bringt man das Bad 20 Minuten lang auf eine Temperatur von höchstens 60° Cs.

Wenn man die so gefärbte Wolle in ein Bad von Gelbholz bringt, so erhält man beim Sieden eine ächte Resedafarbe. Mit dem Brasilienholze erhält man eine dunkle Weinhefenfarbe. (*Comptes rendus 1874, 523. Dingl. polyt. Journ. Bd. CCXIV, 76.*). *Kr.*

Bleichung des Elfenbeins und der Knochen.

Cloëz machte im botanischen Garten zu Paris folgende Beobachtung.

Man hatte Knochen mit Terpenthinöl übergossen, um ihnen das Fett zu entziehen, und sie dann wegen ihres unangenehmen Geruchs in's Freie gebracht. Nach einigen Tagen waren sie nicht nur entfettet, sondern stanken auch nicht mehr und sahen glänzend weiss aus.

Elfenbein, derselben Behandlung unterworfen, wurde ebenfalls ganz weiss. Drei- bis viertägiges Stehen an der Sonne unter Terpenthinöl reicht dazu schon aus; im Schatten dauert es etwas länger. Eine wesentliche Vorsichtsmaassregel besteht darin, die zu bleichenden Gegenstände auf kleine zinkene Gestelle zu legen, welche dieselben einige Millimeter

über dem Boden des Glaskastens, worin sich das Oel befindet, halten.

Das Terpenthinöl wirkt oxydirend; das daraus hervorgehende Product ist eine saure Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden des Glaskastens ansammelt, und die davon berührten Gegenstände angreifen würde.

Aehnlichen bleichenden Einfluss übt das Terpenthinöl auf Holz und Kork aus. Citronenöl und andere ätherische Oele der Art verhalten sich ebenso. (*Compt. rend. des séances de la Société d'encouragement, 1874, Nr. 8.*). *W.*

Das Aegyptische Blau.

Zu einer, wie es scheint, ca. 1500 Jahre vor Christus zurückreichenden Zeit, fabricirten die Aegypter nach H. de Fontenay lediglich aus Sand, Natron, Kalk und kleinen Mengen Kupferoxyd 3 wohlunterschiedene Producte, deren Verwendungen auch sehr verschiedene waren:

1) Glas, durch Kupferoxyd blau, grün oder roth gefärbt.

2) Eine sehr schöne und glänzende Glasur zum Ueberziehen ihrer Thon- und Sandsteinfiguren.

3) Eine blaue Farbe zur Malerei, welche die Alten vor 2000 Jahren gebrauchten, und von der die moderne Zeit noch Nutzen gezogen hat.

Auf letztere, eine Nachahmung des Lasursteins, bezieht sich das folgende: Man findet diese Farbe häufig in den Ruinen Theben's und Alexandrien's, die Mauern der unterirdischen Todtenstätten von Saqqnara bei Memphis sind davon bedeckt, und sicher sind die blauen Malereien, welche die ägyptischen Sarcophage des Louvre-Museums schmücken, mit derselben Substanz ausgeführt.

Nach Theophrastus wendeten die Aegypter in der Malerei 3 Arten Blau an; zwei Arten, Naturfarben, wurden eingeführt, die eine von Cypern, die andere aus dem Lande der Scythen. Die dritte Art fabricirten sie selbst auf feurigem Wege, ein König soll ihre Bereitung erfunden haben. Die Farbe wurde, sobald sie aus dem Feuer kam, in Wasser zerrieben und dann in 4 Nüancen erhalten.

Die Uebersetzungen der Hieroglyphen-Inschriften erwähnen oft des wahren und imitirten Lapis.

Dieser imitirte Lapis schien nichts anderes als das ägyptische Blau Theophrast's zu sein; ausserdem lassen die

Kennzeichen dieser merkwürdigen Composition, die man in den ältesten Ruinen findet, keinen Zweifel über ihre Antiquität.

Lange Zeit hatten die Aegypter das Monopol dieser Fabrication, und von Alexandrien aus wurde die Farbe unter allen Nationen verbreitet, welche Handelsbeziehungen mit Aegypten hatten; so trifft man sie in Kleinasien, Italien und selbst in einzelnen gallischen Städten Frankreichs.

Nach Plinius und Vitruvius benutzten die Römer sie viel, theils als Schmucksteine, theils zur Malerei; man nannte sie Coeruleum oder Venetum coeruleum, denn sie diente unter andern zum Schmucke der Triumphwagen und der Insignien einer der Partheien des Circus, der Veneter.

Man bezog sie von Alexandrien, bis der Römer Vestorius das Geheimniss der Bereitung entdeckte und eine Fabrik in Puzzuoli errichtete.

Vitruvius beschreibt die Fabrikation wie folgt: Man zerreibt Sand mit Natronblüthe und setzt Kupferfeiligt zu, knetet und formt die Materie mit den Händen zu kleinen Kugeln, welche man trocknet und dann in einem Tiegel in die Mitte des Ofens bringt.

Da theilen Kupfer und Sand sich gegenseitig mit, was durch die Heftigkeit des Feuers von dem einen und von dem andern herausbrennt (inter se dando et accipiendo sudores), legen ein jedes seine eigenthümliche Natur ab und verwandeln sich in einen Körper, welcher das Azurblau ist.

Man bemerkt, wie der lateinische Autor lehrt, dass die Masse nicht schmelzen, sondern nur fritten darf, was auch die Synthese und die einfache Prüfung des antiquen Blaues bestätigen. Zuletzt geschieht des Coeruleum Erwähnung als eines Industrieproductes bei Isidorus, Origines lib. XXVII, wo gesagt wird, dass das Kupfer nicht als solches, sondern vorher an der Luft gebrannt, zu der Mischung gegeben werden muss, (Cyprium adustum).

Davy studirte, wie bekannt, die in Pompeji und Herculanum aufgefundenen Farben; er fand eine ansehnliche Menge Proben von Aegyptischem- oder Vestorius'schem Blau namentlich in den Ruinen der Bäder des Titus. Er betont, dass die Zusammensetzung dieses Stoff's so getroffen sei, dass man denselben einer steinartigen Masse einverleiben, und so vor der zersetzenden Wirkung der Elemente schützen könne.

Er constatirte die Unveränderlichkeit dieses Stoffes durch Säuren, machte die qualitative Analyse und fand sie zusammengesetzt aus:

Kieselsäure,
Natron,
Thonerde,
Kalkerde,
Kupferoxyd.

20 Jahre darauf erzielte Darcet eine dem Aegyptischen Blau ganz analoge Substanz, hielt sein Verfahren geheim, versuchte indess den neuen Farbstoff in der Papierindustrie einzuführen.

Die vom Verf. untersuchten Proben stammten theils aus den Ruinen eines römischen Farbenkaufladens zu Autun, theils aus der gallischen Stadt Bibracte (Mont-Beuvray), wo seit 1866 unter Bulliot durch interessante Resultate belohnte Ausgrabungen stattfanden.

Die Farbe kommt in Form und Grösse der Spielkugeln der Knaben vor, ist von zelliger Textur, rauh anzufühlen und leicht zerreiblich; das Pulver ist schön türkisblau, je feiner desto weniger intensiv.

Unter dem Mikroskop unterscheidet man hie und da ausgestreut kleine weisse Körnchen nicht verbundener Kieselsäure. Vor dem Löthrohre erhält man ein bräunliches Glas und die Reaction des Kupfers; selbst durch concentrirte Säuren ist dies Pulver wenig veränderlich.

Die quantitative Analyse einer der Proben ergab:

Kieselsäure	70,25
Kupferoxyd	16,44
Eisenoxyd und Thonerde	2,36
Kalkerde	8,35
Natron	2,83
	100,23.

Folgende innige Mischung:

Weisser Sand	70
Kupferoxyd	15
Kreide	25
Trocknes kohlensaures Natron	6

lieferte ein dem Coeruleum in jeder Hinsicht analoges blaues Product. Man muss sehr langsam fortschreitend bis ca. 950 bis 1000° erhitzen, dabei beträchtlich lange Zeit erhalten, aber nicht die Temperatur überschreiten; dann schliesst man alle Oeffnungen der Muschel und lässt erkalten. Ueberschreitet man die Temperatur von 1000°, so geht die Farbe in schmutzig grün, dann in braun, und endlich in schwarzgrün über.

Eine Aenderung der Natronmenge führt zu keinem günstigen Resultate. Das Verhältniss des Kalkes kann ein wechselndes sein.

In verschiedenen Proben wechselten die Verhältnisse folgendermaassen:

Kieselsäure von	60 — 70 Proc.
Kalk erreichte bisweilen	18 — 20 „
Kupferoxyd	12 — 18 „

Die alten Fabrikanten wendeten wahrscheinlich folgende Verhältnisse an:

Natron	1
Gebranntes Kupfer	2
Kreide	4
Sand	8

Das Aegyptische Blau entsteht, wie es scheint, bisweilen zufällig auf der Sohle der Oefen, in welchen Kupfer bearbeitet wird, ähnlich wie Ultramarin in den Sodaöfen.

Auch lässt sich diese Farbe leicht erhalten in den Muffeln der Porzellanfabriken. (*Annales de Chimie et de Phys. 5. Serie. Juni 1874. T. II.*). *v. H.*

Nachtheil bleihaltiger Zinngefässe.

Fordos scheint die Erforschung des Verhaltens von Gefässmaterialien gegen darin aufbewahrte Stoffe zu seiner Specialität erkoren zu haben. Neuerdings hat er wieder Wein und mit Essigsäure angesäuertes Wasser einige Tage lang in gewöhnlichen Zinninfundirbüchsen stehen lassen, welche aus einer Legirung von 10 % Blei und 90 % Zinn bestehen. Die Flüssigkeiten gaben mit Jodkalium wie mit Schwefelsäure starke Bleireaktionen, welche jedoch nicht eintraten, wenn man die Flüssigkeiten monatelang in den Gefässen stehen liess. Es wird also später das Blei durch das Zinn wieder metallisch gefällt. Immerhin ergiebt sich als nothwendig, Gefässe aus solchen bleihaltigen Zinnlegirungen entweder gar nicht oder nur dann zuzulassen, wenn sie oberflächlich mit reinem Zinn überzogen sind. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XX. pag. 433.*).

Dr. *G. V.*

Wirkung des Terpenthinöls auf Blei und Zinn.

In einer Cisterne, die zur Aufbewahrung eines grossen Vorraths von Terpenthinöl diente und mit Bleiplatten ausgefüttert war, fand man die Bleiplatten stark angeätzt und eine Karre voll weisses Pulver, das Merrick für Bleioxycarbonat erklärte. Lauvent fand körnige Krystalle von ameisensaurem Zink in Zinkflaschen, die Terpenthinöl enthielten, andrerseits fand Saussure, dass 1 Vol. Terpenthinöl in 9 Monaten 128 Vol. Sauerstoff anzieht. In dem vorliegenden Falle diente also das Oel als Leiter für den Sauerstoff zu einem leicht oxydirbaren Metall.

Es führte dies zu folgenden Versuchen: 3 Stück reine Zinnplatten wurden gewogen und eingetaucht in Eisessigsäure, in mit 50 Proc. Wasser verdünnte Eisessigsäure und in Terpenthinöl. Die Resultate waren:

Mit Eisessigsäure:

Gewicht.	Verlust.	Verlustprocente.	Stunden.
28,948			
28,780	0,168	0,58	24
28,1435	0,6365	2,21	70
27,655	0,4885	1,74	96
27,545	0,110	0,39	100
27,537	0,008	0,0003	104
27,100	0,437	1,54	118

Mit 50 procent. Eisessigsäure.

Gewicht.	Verlust.	Verlustprocente.	Stunden.
30,209			
30,204	0,005	0,00017	24
30,191	0,013	0,0003	70
30,183	0,008	0,0002	96
30,180	0,003	0,0001	100
30,173	0,007	0,0002	104
30,163	0,010	0,0003	118

In Terpenthinöl verloren in 118 Stunden 40,024 g. Zinnplatte nur 0,001 g. (*American Chemist. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVI, 4 th. Ser. Vol. IV. 1874. pag. 129.*). *R.*

Wetter feste Zinkanstriche.

Ein sehr einfaches Verfahren wird von Puscher in Nürnberg angegeben, um einen sehr haltbaren, verschieden gefärbten Anstrich auf Zinkblech auszuführen. Dasselbe beruht auf der Anwendung des basisch essigsauren Bleioxydes. Einer Lösung des Salzes kann man z. B. Eisenoxyd (Caput mortuum) zusetzen, so dass man einen sehr angenehm wirkenden braunrothen Anstrich erhält. Durch Zusatz anderer Farbstoffe kann man hellere, dunklere und graue Farben hervorbringen. Um auf blankem Zinkblech eine tief schwarze, sehr haltbare Schrift hervorzubringen, bedient man sich nach Puscher einer Auflösung von gleichen Theilen chlorsaurem Kali und Kupfervitriol in der 36fachen Menge heissen Wassers. Schreibt man mit dieser schwach grün gefärbten Lösung auf Zinkblech, so tritt nach einiger Zeit die Schrift sehr schön und haltbar hervor. Nach einigen Minuten kann man das Blech abwaschen und trocknen. Zum Schreiben kann man sich einer Stahlfeder bedienen. Für Gartenbesitzer und Forstleute dürfte dieses Verfahren manche Vortheile bieten. (*Mittheil. des bayerisch. Gewerbemuseums 1874, Nr. 2. Dingl. Polyt. J. Bd. CCXIII, 530.*). *Kr.*

Grüne Bronzirung auf Eisen.

Löst man 1 Theil sylvinsaures Silberoxyd in 20 Theilen Lavendelöl, so erhält man nach P. Weiskorb eine Flüssigkeit, mittels welcher sich die schönsten und haltbarsten grünbronzenen Ueberzüge auf Guss- und Schmiedeeisen, Blech und Draht herstellen lassen. — Man verfährt folgendermassen: die zu bronzirenden Flächen werden gut geputzt und getrocknet. Mittels eines Haarpinsels überstreicht man sie schwach und erwärmt rasch bis 150° Cs. Man erkennt den richtigen Hitzegrad leicht daran, dass sich die intensiv glänzende grüne Farbe an allen Stellen des Stückes gleichmässig zeigt. Will man bronzirte Zeichnungen herstellen, so substituirt man einen Theil des Lavendelöls durch venetianischen Terpenthin oder durch eine Kolophoniumlösung in Lavendelöl. Es ist dann am besten, wenn man das trockne sylvinsaure Silberoxyd in der Reibschale oder auf einer Farbenreibtafel mit dem Harze verreibt und mit Lavendelöl soweit verdünnt, bis es sich wie jede Malerfarbe mit dem Pinsel leicht auftragen lässt. Derartig bronzirte Eisengegenstände können nach-

träglich galvanisch verkupfert werden, wobei sich das Kupfer auf die Bronzirung nicht anlegt. —

Kupfer, Messing, Tombak etc., mit der genannten Silberlösung überstrichen, und auf ungefähr 250° C. erhitzt, überziehen sich mit einer grauen, matten, in's Röthliche schimmernden Silberhaut, welche jedoch nicht haltbar ist und erst mit einem schwachen Lackanstriche überzogen werden muss, worauf die Gegenstände das Aussehen des sogenannten Métal oxydé erhalten. (*Dingler's Polyt. J. CCXIII, 358.*). *Kr.*

Beimengungen des Rohsalpeters.

Der Rohsalpeter ist häufig schwefelgelb oder violett gefärbt, ohne dass man dafür eine Ursache mit Sicherheit angeben konnte. Ant. Guyard hat darüber Untersuchungen angestellt und gefunden, dass die gelbe Farbe von chromsaurem Kali und die violette von salpetersaurem Mangan herrührt. Dem ersteren Salze verdanken auch die Mutterlaugen der Salpeterfabriken ihre gelbe Färbung. In den natürlichen Rohsalpetern finden sich auch häufig steinige Massen, welche mit einem gelben Ueberzuge bedeckt sind. Dieser besteht aus erdigen, nicht krystallinischen Substanzen, welche aus variabeln Mengen von chromsaurem Calcium und chroms. Magnesium bestehen. — Wie bekannt, findet sich in den natürlichen Salpetern auch eine Jodverbindung, und zwar jodsaures Kalium (nicht jodsaures Natrium oder Jodnatrium, wie man gewöhnlich annimmt). Guyard hat indess gefunden, dass auch ein Natriumsalz vorkommt, und zwar überjodsaures Natrium. Wenn ein Salpeter jodhaltig ist, und man kann dessen Gegenwart weder durch successive Behandlung mit Palladiumchlorür oder Nitrat oder Natriumsulfid, noch durch Chlorwasser und Stärke nachweisen, so ist das Jod nach Guyard als überjodsaures Natrium vorhanden. Bemerkenswerth ist, dass, wenn das Jod als Jodsäure im Salpeter vorhanden, diese immer an Kali gebunden ist, während, wenn sie als Ueberjodsäure vorkommt, dieselbe stets als Natronsalz vorhanden ist. — (*Bull. Soc. Chim. Par. (N. S.) 22, 60. Chem. Centbl. 1874. 588.*). *Kr.*

Verfälschung des Drachenbluts.

Nach Bretet kommt unter diesem Namen ein grobes Artefakt vor, welches aus einem Gemenge gewöhnlichen Harzes mit gepulvertem rothen Sandelholz besteht. (*Journ. de Pharm. et de Chim., Sept. 1874, XX, 183.*). *W.*

Neue Verfälschung von Portwein.

Shuttleworth hat bei Gelegenheit einer Prüfung zahlreicher Muster von Portwein entdeckt, dass den wohlfeileren Sorten ihre Farbe künstlich durch eine Mischung von Magentaroth und Azalin ertheilt ist. Eine derartige Verfälschung, welche wegen des häufigen Arsengehaltes des Magentaroths sehr bedenklich erscheint, kann durch Schütteln des verdächtigen Weines mit seinem gleichen Volumen Amylalkohol nachgewiesen werden. Hat sich das Fuselöl dann in der Ruhe wieder oben gesammelt, so erscheint es bei reinem Portwein farblos, mehr oder minder purpurroth gefärbt dagegen, wenn Magentaroth zugegen war. (*The Pharmacist, July 1874. pag. 213.*). Dr. *G. V.*

Nachweis der Verfälschung des Thee's.

Bei der Prüfung des Thee's auf seinen Handelswerth, namentlich um zu ermitteln, ob er nicht bereits mit Wasser ausgezogen ist, hat man nach A. H. Allen sein Hauptaugenmerk auf den Gehalt an Gerbstoff zu richten. Derselbe fand zur Bestimmung des Gerbstoff's Hassall's volumetrische Methode mit Leimsolution sehr geeignet. Nach von Allen ausgeführten Analysen enthält guter schwarzer Thee im Durchschnitt 12,5 % Gerbstoff. Erschöpfte Theeblätter müssen natürlich erheblich weniger Gerbstoff liefern, jedoch muss man, da ihnen gerbstoffhaltige Materien wie Catechu, Schlehenblätter zugesetzt sein könnten, noch auf einige andere Bestandtheile Rücksicht nehmen. Es sind das vorzüglich der in Wasser unlösliche Antheil und das Gummi. Allen hat nun hierauf gestützt einen schwarzen Congo für sich, und, nachdem er einmal ausgezogen war, untersucht, und fand folgende procentische Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande:

	Ursprünglicher Thee.	Einmal ausgezogener Thee.
Feuchtigkeit	9,2	11,1
Unlösliches	58,7	87,5
Gummi	10,5	3,8
Gerbstoff	15,2	3,3.

Die grünen Sorten enthalten 2 bis 3 % Gerbstoff mehr als die schwarzen, die letzteren jedoch mehr Theeïn. Um eine künstliche Färbung des Thees nachzuweisen, hat man ihn nur mit heissem Wasser zu behandeln, es trennen sich alsdann die Farben von den Blättern, und setzen sich in der Ruhe zu Boden, worauf dann weiter auf seine Natur geprüft werden kann. (*Chemical News 24. Oct. 1873. Dinglers Polyt. J. Bd. CCXI, p. 237.*). *Kr.*

Verfälschung des chinesischen Thees.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen hat Dr. Hassall einen Bericht erstattet, welcher zu der traurigen Gewissheit verhilft, dass der meiste nach und über England importirte Thee in betrügerischer Absicht auf alle mögliche Weise mit fremdartigen Substanzen gemischt ist. Nicht nur die gewöhnlicheren Sorten, wie Gunpowder, sondern auch Caper- und Pekoethee unterliegen solchen Verfälschungen. Aber nicht genug, dass ihnen eine beträchtliche Menge, bis zu 35 Procent sogenannten künstlichen Thees beigemischt ist, ihr Gewicht ist noch ausserdem durch Zusätze von Quarz, Thonerde und besonders Magneteisenstein erhöht worden, während die schwarzen Sorten durch Graphit, die sogenannten grünen durch Berlinerblau für's Auge hergerichtet sind. In einem bestimmten Falle konnten aus einer Sorte Gunpowderthee, welcher nebenbei bemerkt die Kleinigkeit von 40 Proc. Asche lieferte, nach dem Zerreiben über 8 Procent Magneteisen durch den Magnet ausgezogen werden. Eisenfeile dagegen, welche als häufige Verfälschung des Thees wohl früher schon angegeben worden ist, konnte Dr. Hassall nirgends finden. Die zur Erzielung eines hübschen Aussehens beigemischten Substanzen haben wesentlich den Zweck, die eigentlichen auf Erhöhung des Gewichts berechneten Verfälschungen dem Auge zu verbergen. Der oben erwähnte künstliche Thee ist ein Artefakt, aus dem Staube von Thee oder anderen Blättern, zerriebenen Steinen, oft auch Magneteisen hergestellt, welche durch ein Bindemittel vereinigt und dann in eine theeähnliche Form

gebracht werden. Die englischen Theehändler sind nach der bestimmten Versicherung des Dr. Hassall nicht im Geringsten im Unklaren über die schlechte Qualität des meist von Canton bezogenen Thees, sondern es ist in Canton die beste Vorsorge durch englische Sachverständige getroffen, dass eine Theesorte nur als das an die Engländer verkauft wird, was sie ist, und zu einem ihrem wahren Werthe entsprechenden Preise. Es wäre daher sehr zu wünschen, dass das englische Parlament die strengen Bestimmungen seines Food adulteration Act auch auf die Grosshändler mit Thee ausdehne. (*The Chem. and Drugg. 1874. Jan. pag. 22.*). Dr. *G. V.*

Verfälschungen des Bienenwachses mit Japanesischem Wachs

zu entdecken, giebt Mène die Ermittelung der Dichtigkeit an. Schmelz und Erstarrungspunkte sind als Erkennungsmittel nicht durchgreifend.

Folgendes sind die Resultate seiner Untersuchungen:

Japanes. Wachs (rein gelb) 1,00200 — 52 — 54° C. — 45 — 46° C.
Bienenwachs 0,96931 — 64 — 65° C. — 63 — 64° C.

Mischung.	Dichtigkeit, Schmelz- u. Erstarrungspunkt.
50% Japanes. Wachs 50% Bienenwachs	0,93318 — 64 — 65° C. — 61 — 62° C.
40% Bienenwachs 60% Japanes. Wachs	0,92785 — 64 — 65° C. — 61 — 62° C.
35% Bienenwachs 65% Japanes. Wachs	0,90730 — 64 — 65° C. — 61 — 62° C.
30% Bienenwachs 70% Japanes. Wachs	0,90452 — 63 — 64° C. — 61 — 62° C.
25% Bienenwachs 75% Japanes. Wachs	0,90164 — 63 — 64° C. — 62 — 63° C.
20% Bienenwachs 80% Japanes. Wachs	0,88703 — 63 — 64° C. — 62 — 63° C.
10% Bienenwachs 90% Japanes. Wachs	0,85100 — 63 — 64° C. — 62 — 63° C.

Hiernach ist die Dichtigkeit einer Mischung unter der Dichtigkeit des reinen Bienenwachses und des Japanes. Wachses. (*Répert. de Pharmacie. Tome II. Juillet 1874. p. 427.*). *Bl.*

Die Seifenanalyse.

In jeder Seife findet man Base, Fettsäure und Wasser, daneben mehr oder weniger Glycerin, theils absichtlich zugesetzt, theils von nicht vollständiger Abscheidung herrührend; dann einen Ueberschuss von Alkali und alkalischen und erdigen Carbonaten, Sulphate und Chloride. Bei der folgenden Methode von Sienier sind die Fettsäuren, ohne Harz, zusammen bestimmt, die Base ist in harten Seifen als Soda, in weichen als Kali ermittelt, das Wasser, das nicht 20 bis 30 Procent betragen soll, nach Abzug der gefundenen Stoffe von dem Gesammtgewicht. Man hat also in jeder Seife zu suchen nach: Alkali (frei und gebunden), Fettsäuren (Bestimmung des Schmelzpunkts), Glycerin, Carbonate, Harz, Salze und Farbstoffe, Wasser.

a) Man wiegt von der gut gemischten Seife drei Portionen ab: 10 Gr., 10 Gr., 40 Gr.

b) 10 Gr. werden mit Alkohol (1,5 bis 1,8 Hektogr.) digerirt, im Wasserbade erhitzt, filtrirt, (im Warmtrichter und auf gewogenem Filter), der Rückstand wiederholt mit heissem Alkohol ausgewaschen. Man erhält Rückstand (1) und Filtrat (2).

(1) Rückstand (Carbonate, andre Salze, Farbstoff etc.) wird bei 100° C. getrocknet und gewogen, mit heissem Wasser digerirt und mit graduirter Normallösung von Oxalsäure volumetrisch untersucht. Jeder C. C. der verbrauchten Säure entspricht 0,053 Gr. kohlensaurem Natron. Zu beachten, ob etwas oxalsaurer Kalk mit fällt. Das Gewicht des Natroncarbonats, von dem in Alkohol unlöslichen Rückstand abgezogen, ergiebt Salze und fremde Stoffe, die, wenn nöthig, weiter untersucht werden.

(2) Filtrat (Seifenlösung und freies Alkali) mit einem Strome von Kohlensäure behandelt. Entsteht ein Niederschlag, so wird nach einiger Zeit filtrirt, der Niederschlag in Wasser gelöst, wie vorher mit Oxalsäure titrirt. Jeder C. C. der verbrauchten Säure entspricht 0,031 Gr. freiem Natron oder 0,047 freiem Kali. Entsteht kein Niederschlag durch Kohlensäure, so ist kein freies Alkali vorhanden.

Das Filtrat von dem Niederschlage, resp. wenn kein solcher entstand die alkoholische Lösung, wird nach Zusatz von etwa 30 Gr. Wasser im Wasserbade durch Verdunsten oder Abdestilliren vom Alkohol befreit. Zu der wässrigen Lösung setzt man Normal-Oxalsäure bis zur beginnenden sauren

Reaction. Jeder C. C. der verbrauchten Säure entspricht, 0,031 gebundenem Natron oder 0,047 gebundenem Kali.

Zur schnellern Abscheidung der Fettsäuren wird etwas Schwefelsäure zugesetzt, 10 Gr. vorher durch Schmelzen von Wasser befreites Bienenwachs dazu gegeben, und das Ganze auf ein Wasserbad gestellt, bis die Fettsäuren sich als Schicht oben abgeschieden haben. Der erkaltete Kuchen wird getrocknet, gewogen und ergiebt nach Abzug des Wachses die Fettsäuren und Harz.

c) (1) 40 Gr. Seife werden in Wasser gelöst, verdünnte Schwefelsäure so lange zugesetzt, als ein Niederschlag entsteht und an einem kühlen Ort (unter 14° C.) gestellt. Die Fettsäuren steigen in die Höhe, werden getrocknet und gewogen.

(2) Die Fettsäuren werden unter fortwährendem Mischen mit Wasser, dem die nahezu gleiche Menge Alkohol zugesetzt ist, digerirt, bis die Flüssigkeit nach dem Abkühlen und Festwerden der Fettsäuren nicht mehr milchig ist. Die Fettschicht wird wieder gewogen, das von dem Gewicht der Fettsäuren abgezogene Resultat giebt nahe zu die Menge Harz in 40 Gr. Seife, also durch 4 dividirt in 10 Gr.

(3) Bestimmung des Schmelzpunkts.

d) 10 Gr. werden in Alkohol gelöst, alkoholische Lösung von Schwefelsäure zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht und filtrirt. Dann wird kohlensaurer Baryt dazu gegeben und wieder filtrirt. Der Alkohol wird verdunstet, der süsse Rückstand ist Glycerin.

e) Alles bisher Gefundene wird addirt, diese Summe von 10 Gr. abgezogen ergiebt die Wassermenge in der Seife. (*University of Michigan. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVI, 4 th. Ser., Vol. IV. 1874. pag. 353 seq.*). *R.*

C. Bücherschau.

Geognostische Verhältnisse, spectroscopische Untersuchungen und chemische Analysen der Stassfurter Abraumsalze. Inaugural-Dissertation von Friedrich Hammerbacher. Erlangen, 1874.

Unter diesem Titel ist eine neue Arbeit über Stassfurt erschienen, welche über das Steinsalzbergwerk daselbst handelt. Verfasser bringt nicht viel Neues, sondern unterwirft die hiesigen Mineralien nochmaligen Prüfungen, um zu den bekannten Resultaten zu gelangen. Er leitet seine

Schrift mit Betrachtung der geologischen Verhältnisse und Entstehung der Salzablagerungen ein und bezieht sich dabei auf die Theorieen, welche von E. Reichardt, Reinwarth, Bischof und Pfaff aufgestellt sind. Bei der Untersuchung der Stassfurter Mineralien auf spectralanalytischem Wege entdeckt Verf. Thallium im Carnallit neben Rubidium und Cäsium. Sylvin enthält kein Thallium, wohl aber letztere beide. Die anderen kalihaltigen Mineralien enthalten keins der drei Elemente. Bei den chemischen Prüfungen wurde jedes Mineral in einem starken Glasrohre geglüht, um das Wasser vermittelst eines Chlorcalciumrohres zu bestimmen. Gleichzeitig entweichendes Chlor wurde durch Kupferdraht absorbirt. Auf die Wasserbestimmung wurde ein grosser Werth gelegt, weil die Zahlen früherer Analytiker ziemlich differiren. Verf. hat untersucht: Polyhalit in dem er Schwefel nachwies. Steinsalz aus der Polyhalitregion. Kieserit; es blieben bei diesem Abschnitte die Untersuchungen Reichardt's von 1864 in Betreff des Wassergehaltes des Kieserits unberücksichtigt, indem sich Verf. nur auf frühere Analysen desselben von 1862 berief, nach denen 3 Mol. Wasser vorhanden. Reichardtit. Rother, weisser und grauer Carnallit, in dem Brom aufgefunden wurde. Sylvin, als secundäres Product bezeichnet, was nach Reichardt ein Irrthum sein dürfte.

Tachhydrit. Boracit, enthält Brom. Kainit, wobei nur die gelbe Abänderung in Betracht kam, trotzdem mit Analysen des grauen und ungefärbten Kainits von Reichardt verglichen wurde. Schliesslich sind noch die spec. Gewichte der Abraumsalze und ihre Löslichkeit in Wasser bestimmt. Sämmtliche Arbeiten scheinen vom Verf. mit grosser Genauigkeit ausgeführt worden zu sein. *G. Krause.*

Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers zugleich mit Berücksichtigung seiner Brauchbarkeit für gewerbliche Zwecke, nebst Anleitung zur Prüfung des Wassers. Für Behörden, Aerzte, Apotheker und Techniker veröffentlicht von Prof. Dr. E. Reichardt. Dritte Auflage. Jena bei Fr. Mauke. 1875.

Wer das äusserst praktische Büchlein, in welchem der Verfasser die Fülle seiner reichen Erfahrungen über den im Titel bezeichneten Gegenstand niedergelegt hat, von früher her kennt, wird nicht überrascht, wohl aber erfreut sein, dasselbe in relativ kurzer Zeit eine dritte Auflage erleben zu sehen, welche zugleich eine wesentliche Erweiterung erfahren hat. Das Erscheinen derselben muss um so zeitgemässer genannt werden, als gegenwärtig Aerzte und Chemiker um die Wette arbeiten, den Zusammenhang zwischen sanitärem Einflusse des Wassers und seinen zufälligen Bestandtheilen zu ergründen. Je allgemeiner darauf abzielende chemische Untersuchungen werden, um so wichtiger ist es, nicht allein an Stelle umfassender analytischer Gänge praktische, auf das Wesentliche beschränkte, aber sichere Resultate liefernde Methoden an die Hand zu geben, sondern auch wohlbegründete allgemeine Gesichtspunkte principiell festzustellen, welche bei den Ansprüchen leitend sein sollen, die man an ein gutes Wasser macht. Dass vorliegendes Werkchen in beiden Richtungen einem vorhandenen Bedürfnisse entgegenkommt, muss sofort Jedem einleuchten, welcher es zur Hand nimmt, und ganz besonders werden es die zahlreichen Apotheker, welche als einzige chemische Sachverständige ihres Wohnorts bei Beurtheilung von irgend einem Wasser zu Rathe gezogen und um eine Untersuchung desselben angegangen werden, dankbar empfin-

den, hier Alles in knapper Form beisammen zu finden, was zu einer befriedigenden Erledigung des erhaltenen Auftrags nöthig ist.

In dem ersten der vier Abschnitte der Abhandlung begegnen wir zweckmässigen Winken über die Auswahl des zu untersuchenden Wassers einer bestimmten Lokalität; hieran schliesst sich eine auch als Separatabdruck zu beziehende Instruction über die Füllung solchen Wassers, welches erst versendet werden muss, worauf dann eine Besprechung des Ganges der chemischen Untersuchung folgt. Ausführliche Besprechung erfährt in dieser Abtheilung der Einfluss der Gebirgsformation auf die Bestandtheile des Wassers und eine Reihe von Beispielen macht mit den Mittelzahlen, sowie mit den Grenzzahlen bekannt, wodurch ja eigentlich erst ermöglicht wird, aus den Ergebnissen der Untersuchung einen richtigen Schluss auf die Qualität des Wassers zu ziehen. Wir erfahren ferner, welche Stoffe als wesentlich in Betracht kommend bestimmt werden müssen, welchen Einfluss richtige Fassung und Leitung einer Quelle äussern, wie sich das Wasser laufender Quellen von dem der Pumpbrunnen unterscheidet, welche Veränderungen der Temperatur und der chemischen Bestandtheile die Wasserläufe durch die Jahreszeiten erleiden.

Ein besonderer, mit zahlreichen instruktiven Abbildungen versehener Abschnitt ist der mikroscopischen Prüfung des Wassers gewidmet, wobei nicht sowohl die darin vorkommenden organisirten Gebilde, als die Sulfate und Carbonate von Kalk und Magnesia, sowie Kochsalz und Salpeter in's Auge gefasst sind, welche in charakteristischen Krystallformen sich präsentiren, wenn ein Tropfen des fraglichen Wassers auf dem Objectträger in der Kälte oder Wärme verdunstet wird.

Die im letzten Theile beschriebenen Einzelprüfungen erstrecken sich auf die Bestimmung von specifischem Gewicht, Abdampfrückstand, organischer Substanz, Salpetersäure, Ammoniak, Chlor, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia, wobei stets die neuesten und empfindlichsten Proben die gebührende Stelle gefunden haben.

Wollte jeder Fachgenosse sich das kleine Buch anschaffen, so würden die im Fragekasten der pharmaceutischen Zeitung so häufig auftauchenden Bitten um Belehrung über Beurtheilung von Wasser in irgend einer Richtung bald wegfallen können.

Heidelberg, im April 1875. Dr. *G. Vulpius.*

Ist es nothwendig, dass die Professur der Pharmacie nur durch einen Pharmaceuten vertreten werde? Von Prof. Dr. E. Reichardt in Jena. Halle. 1875.

Es ist sattsam bekannt, dass die Pharmacie unter den akademischen Lehrern Deutschlands wenig wärmere Freunde hat, als den Verfasser dieser Brochüre, welche daher doppelt willkommen erscheint. Dieselbe weist darauf hin, dass bei der Trennung des naturwissenschaftlichen Unterrichts an den Universitäten in viele einzelne Disciplinen, welche sich in den letzten Decennien vollzogen hat, die Pharmacie zu kurz kam, indem jetzt die studirenden Pharmaceuten genöthigt sind, eine Reihe von stark in Specialitäten sich verlierenden Fachcollegien zu besuchen, während eigentlich pharmaceutische Vorlesungen immer seltener gehalten werden. Sehr beherzigenswerth ist, was der Verfasser über die monopolisirenden Staatslaboratorien an den Universitäten sagt, welche unter der Direction des ordentlichen Professors der Chemie zu stehen pflegen, der auch Mitglied oder selbst Vorstand der Prüfungscommission ist. Dem Wunsche, dass überall an den deutschen Universitäten Professuren der Pharmacie

errichtet und in der Regel mit Pharmaceuten besetzt werden möchten, wird sich jeder einsichtige Apotheker um so lieber anschliessen, als sich dann voraussichtlich mancher begabtere junge Pharmaceut nach Ablegung der Staatsprüfung speciell für die akademische Laufbahn weiter ausbilden und bald die erforderliche Anzahl derartiger junger Kräfte vorhanden sein würde. Als Beweis, wie sehr das Bedürfniss pharmaceutischer Vorlesungen empfunden wird, sei hier die Thatsache mitgetheilt, dass im letzten Jahre die an einer süddeutschen Universität studirenden Pharmaceuten in einer Eingabe den Senat gebeten haben, für eine Vorlesung über pharmaceutische Chemie Sorge zu tragen, worauf ein älterer ausserordentlicher Professor der früher ein solches Colleg las, dasselbe für den kommenden Sommer wieder anzeigte.

Heidelberg, im April 1875. Dr. *G. Vulpius.*

Anleitung zur doppelten Buchführung für Apotheker, bearbeitet von Max Feldbausch, Apotheker in Asch in bair. Schwaben. Mühldorf, Druck von Dom. Geiger. 1874. 8. 91 S.

Endlich dämmert auch das Morgenroth in der pharmaceutischen Buchführung, die so lange von dunkler Nacht umschleiert sich zwar in letzteren Jahren mehr an das Tageslicht gewöhnte und bald hier bald da eine Knospe trieb. Knospen verschiedene, aber noch keine eigentliche Blüthe sind zum Vorschein gekommen, bis es jetzt dem Verfasser, welcher sich längere Zeit in kaufmännischen Kreisen bewegte, gelang, die längst so nöthige Reformation anzubahnen. Für viele vielleicht noch nicht einmal eine Reformation sondern erst eine Anleitung, wie man überhaupt Bücher führt, denn es ist und bleibt eine unbestreitbare Thatsache, dass die Buchführung bei den meisten Collegen sehr stiefmütterlich behandelt wird. Wie mancher Apotheker mag existiren, der von einer kaufmännischen Buchführung nicht die geringste Idee hat! Und wie kann es auch anders sein? da weitaus die grösste Zahl der Pharmaceuten auf ihrer Laufbahn, weder als Lehrling noch als Gehülfe, an derartige Dinge erinnert werden, und viele Principale meist nur die nothdürftigsten Aufzeichnungen über Einnahmen und Ausgaben machen. Diesen Mangel tritt nun Verfasser mit vorliegendem Werkchen entgegen, wodurch selbst der Laie die Anleitung und einen Ueberblick über die kaufmännische respect. pharmaceutische Buchführung, so wie auch Anleitung zur Einrichtung der nöthigsten Bücher erhält und wonach sich jeder Erfahrenere die Art der Buchführung nach seiner eignen Ansicht vereinfachen und modeln kann.

Das Werkchen zerfällt in zwei Haupttheile. Im ersten Theile bespricht der Verfasser den Begriff des Ausdrucks „doppelte Buchführung“ welcher darin gipfelt, „dass jede Einnahme auch gleichzeitig eine Ausgabe ist und umgekehrt und als solche gebucht werden muss.“ Buchhalten überhaupt heisst: „alle vorkommenden Geschäfte in dazu bestimmte Bücher nach gegebenen Gesetzen so einzuschreiben, dass daraus zu jeder Zeit 1) der Standpunkt des Vermögens im Ganzen wie im Einzelnen 2) der Standpunkt der Geschäfte selbst, und endlich das Verhältniss zu jedem Geschäftsfreund zu ersehen ist.“

Interessant ist die Angabe, dass die doppelte oder italienische Buchführung von einem italienischen Mönch, Namens Lucas Paciolo um das Jahr 1504 einzuführen gesucht wurde.

Das zweite Capitel handelt von den kaufmännischen Ausdrücken, wovon die gewöhnlichen sind: Soll, Haben, Credit, Debet, Creditor und Debitor, Saldo, Saldo-Vortrag, Roher Saldo, Netto Saldo, An, Per, Storno, Bilanz und Rohbilanz. Soll oder Debet und Haben oder Credit sind gleichbedeutend und kommen nur in Cassabrouillon, Cassahauptbuch, Conto corrent und Hauptbuch vor. Diese Bücher haben keine fortlaufende Seitenzahl, sondern je zwei einander gegenüberliegende Seiten haben die gleiche Seitenzahl. Die linke Seite trägt stets am Kopfe die Aufschrift Soll, die rechte Haben.

Saldo. Wird eine Rechnung abgeschlossen und die Beträge sind auf der einen Seite grösser oder kleiner, als auf der andern Seite, so wird, um eine Ausgleichung zu Stande zu bringen, auf dieser andern Seite der fehlende Betrag eingestellt und mit Saldo bezeichnet. Dieser Betrag wird nach Abschluss der Rechnung auf der entgegengesetzten Seite vorgetragen und als Saldo-Vortrag bezeichnet. Roher Saldo ist der Saldo einer Rechnung ohne die Spesen, Zinsen, Provisionen etc. etc. im Gegensatz zu reinem oder Netto-Saldo, wo die Spesen etc. abgezogen sind.

An und Per sind zwei Ausdrücke, welche nicht blos in den Haupt- und Cassabuch, sondern auch in der Primanote, dem Journal etc. gebraucht werden. An bedeutet eine Einnahme, Per eine Ausgabe. Cassabrouillon, Cassahauptbuch, Contocorrent und Hauptbuch haben An stets auf der linken, das Per stets auf der rechten Seite.

Storno, ein italienisches Wort, bedeutet das Verfahren, durch welches ein begangener Schreib- oder Rechnungsfehler in den Geschäftsbüchern verbessert wird. Da es nicht erlaubt ist einen derartigen Fehler durch Durchstreichen oder Radiren zu verbessern, so wird einfach stornirt.

Bilanz, soviel als Gleichgewicht, stammt von dem italienischen bilancia ab und bedeutet die Vergleichung der Einnahmen mit den Ausgaben, gleichviel ob dieselben in Geld oder Waaren bestehen. Im engeren Sinne versteht man jedoch unter Bilanz die Vergleichung der Einnahmen mit den Ausgaben erst in dem Falle, nachdem mit dem Gewinn- und Verlust-Conto über den gemachten Gewinn oder erlittenen Verlust abgerechnet worden ist. Rohbilanz ist eigentlich nichts anderes als ein Auszug aus dem Hauptbuch, welcher für jedes Conto die Summe der Soll- und Haben-Posten gegenüberstehend aufweist. Die Beträge des Soll müssen mit denen des Haben vollständig gleich sein, wenn alle Geschäftsvorfälle richtig gebucht worden sind.

Das dritte Capitel umfasst

die Geschäftsbücher.

Um die doppelte Buchführung zu benutzen sind folgende Geschäftsbücher nöthig: Cassabrouillon, Cassahauptbuch, Primanote (auch Memorial genannt), Contocorrent, Journal und Hauptbuch. Ausserdem sind noch einige Hilfsbücher, als Tagesrapport, Waarenlagerbuch, Facturenbuch, Aussenständebuch und Copirbuch nöthig.

Cassabrouillon bedeutet ein Cassabuch in welches alle Baareinnahmen und Baarausgaben der Reihe nach verzeichnet werden; die Einnahmen auf der linken, die Ausgaben auf der rechten Seite. Am Schlusse des Monats wird Cassasturz gehalten, die Cassa abgeschlossen, das Saldo gezogen und von Neuem auf der Sollseite vorgetragen. Die Buchungen im Cassabrouillon müssen täglich gemacht werden und zwar auf der linken Seite, auf die rechte oder Habenseite das betreffende Conto etc. etc.

Cassahauptbuch ist eingerichtet wie Cassabrouillon und ist dazu bestimmt am Monatsschlusse die Reinschrift aus dem letzteren aufzunehmen, und zwar in der Weise, dass die Einnahmen und Ausgaben geordnet

unter ihrem bezüglichen Conto in einer Summe erscheinen. Die Summe der Einnahmen und Ausgaben und das Saldo müssen natürlich mit dem Cassabrouillon genau übereinstimmen. Der Abschluss am Ende des Monats ist analog wie im Cassabrouillon.

Die Buchungen im Hauptbuch werden am Schlusse des Monats in summarischer Weise im Journal vorgeführt. Die Buchungen der Primanote sind ebenfalls täglich im Contocorrent einzutragen.

Das Contocorrent (soviel als laufende Rechnung) dient dazu die täglichen Buchungen im Cassabrouillon und in der Primanote aufzunehmen. Für jeden Geschäftsfreund, als auch für das Waaren-Conto, Recept- und Handverkaufsconto, Apothekengeschäftsconto etc. wird ein Conto eröffnet. Auf der Soll-Seite wird der Geschäftsfreund durch die Primanote und Cassabrouillon belastet, auf der Haben-Seite erkannt. Vom Contocorrent aus erfolgt keine weitere Buchung mehr in ein anderes Geschäftsbuch.

Am Monatsschlusse jedenfalls, wenn nicht früher, sind die Beträge der Soll-Seite und die der Haben-Seite zu addiren. Wenn richtig gebucht worden ist, müssen beide Beträge ganz gleich sein. Sind sie aber nicht gleich, so haben wir auch den Fehler zu suchen, und wenn derselbe entdeckt ist, uns durch Storniren zu helfen.

Das Journal ist eingerichtet wie die Primanote und dient dazu, am Schlusse des Monats die Buchungen des Cassahauptbuchs und der Primanote in summarischer Weise aufzunehmen. Dieser Uebertrag soll aber erst dann erfolgen, nachdem man sich überzeugt hat, dass die Soll- und Habenposten im Contocorrent gleich sind, denn sonst gehen möglicherweise irrthümliche Buchungen in das Hauptbuch über, in welchem ein Storno möglichst vermieden werden muss. Das Journal giebt am Monatsschlusse seine Posten summarisch an das Hauptbuch ab. Die Art der Verbuchung ist ähnlich der von der Primanote in das Contocorrent. Primanote und Journal dienen ferner auch dazu, mit Hilfe von Gewinn- und Verlust-Conto den gemachten Gewinn oder den erlittenen Verlust zu berechnen und die Bilanz zu ziehen.

Das Hauptbuch ist wie das Contocorrent eingerichtet. In dasselbe kommen nur die Einträge aus dem Journal und dem Cassahauptbuch in summarischer Weise. Jeden Monat wird die Soll- und Haben-Seite addirt und nachgesehen, ob alle Posten ins Hauptbuch richtig übertragen sind, was anzunehmen ist, wenn der Betrag der Sollseite dem der Habenseite gleich ist.

Der Tagesrapport dient dazu einen allgemeinen täglichen und monatlichen Ueberblick über die Baareinnahme aus Recepten und Handverkauf und auf Rechnung geschriebene Recepte und Handverkaufsartikel, über Zahlung von Aussenständen und Zahl der Ordinationen zu haben. In direktem Zusammenhange mit der doppelten Buchführung steht der Tagesrapport nicht; er ist ein Uebersichtsbuch für sich allein und kann je nach Liebhaberei eingerichtet werden.

Das Facturenbuch ist ein Hilfsbuch und in der kaufmännischen Buchführung nur in einigen Fällen entbehrlich. Es dient dazu alle einlaufenden Facturen auf seiner linken Seite aufzunehmen, damit nach Hinzufügung der Fracht auf der rechten Seite des Buches die Calculation der Waaren vorgenommen werden kann. Bei der Calculation sind nicht nur die Fracht und Spesen zu dem Verkaufspreise der Waare zu rechnen, sondern auch die angerechnete Emballage. Durch Hinzurechnung dieser beiden Posten wird der Ankaufspreis der Waare erhöht, welcher alsdann erst den Kostenpreis bildet. Nachdem der Kostenpreis calculirt ist, wird das Quantum und der Werth in das Waarenlagerbuch übertragen, welches

für jeden Artikel 2 ganze Seiten mit gleicher Seitenzahl aufweist. Auf die linke Seite kommt der Vorrath, auf die rechte Seite kommt der Verbrauch.

Das Aussenständebuch ist genau das bisher gebräuchliche, in welches täglich alle etwaigen Aussenstände für Recepte etc. eingetragen werden. Bei Bezahlung der einen oder andern Rechnung quittiren wir in unserem Buch und auf der ausgestellten Rechnung.

Das Copirbuch ist in jedem kaufmännischen Geschäft vorhanden; bald gebunden bald in losen Blättern. Es wird zum Copiren aller Schriftstücke, die aus der Hand gegeben werden, also auch aller Bestellungen, benutzt, wodurch die Haltung eines besondern Bestellbuchs überflüssig wird.

Das vierte Capitel umfasst die

Conti.

Um die doppelte Buchführung für Apotheker durchzuführen sind verschiedene Conti nöthig.

1. Capitalconto. Dieses ist in unserm Falle der Besitzer. Er wird belastet für alle auf dem Anwesen ruhenden Hypotheken-Capitalien und für alle sonst darauf haftenden Schulden. Erkannt wird er für den Werth der Immobilien, der Waarenvorräthe, Utensilien und Apothekeneinrichtung, für die jeweiligen Aussenstände des Recept- und Handverkaufsconto und für den Cassabestand.

2. Haus und Grundstücke, incl. Realrecht oder Concession wird belastet für den Werth oder Ankaufspreis genannter Objecte und für den Saldo des Bau-Conto.

3. Waaren-Conto wird belastet für den Werth aller angeschafften Waaren, sowie der darauf ruhenden Spesen, Frachten und Verpackungskosten für die Waarenvorräthe, für die vom Präparaten-Conto angefertigten Waaren und erkannt für alle zur Receptur und zum Handverkauf und zur Anfertigung von Präparaten abgegebenen Waaren.

4. Utensilien- und Apothekeneinrichtungs-Conto wird belastet für den vorhandenen Vorrath an Utensilien und Apothekeneinrichtungsgegenständen, in sofern sie Neuanschaffungen und nicht Nachschaffungen sind.

5. Recept- und Handverkaufs-Conto wird belastet für die vorhandenen Aussenstände für Recepte und Handverkaufsartikel bei Beginn des Geschäftsjahres, für die täglichen Baareinnahmen aus demselben und die auf Rechnungen geschriebenen Recepte und Handverkaufsartikel. Dagegen wird es erkannt für die tägliche Baareinnahme aus Recepten und Handverkauf und für bezahlte Aussenstände. Aus der Differenz zwischen Soll und Haben dieses Contos ersieht man jederzeit die Grösse des Betrags der Aussenstände.

6. Apothekengeschäfts-Conto wird belastet für alle zur Receptur und Handverkauf den Waarenvorräthen entnommenen Waaren, dagegen erkannt für die tägliche Baareinnahme aus Receptur und Handverkauf und für die auf Rechnung geschriebenen Recepte und Handverkaufsartikel.

7. Hypotheken-Capitalien-Conto wird belastet für alle heimgezahlten Hypotheken-Capitalien und erkannt für die auf dem Geschäfte oder Anwesen ruhenden Hypotheken-Capitalien, sowie für alle neu aufzunehmenden Capitalien.

8. Haushaltungs-Conto wird belastet für alle an die Haushaltung zur Führung derselben abgegebenen Geldbeträge, für verbrauchtes Brennmaterial und hierfür verausgabte Arbeits- und Fuhrlöhne. Der veraus-

gabte Monatsbetrag wird am Monatsschlusse in einem Posten verrechnet. Erkannt wird das Haushaltungs-Conto für seinen Saldo durch das Gewinn- und Verlust-Conto.

9. Präparaten-Conto (Laboratoriums-Conto) wird belastet für alle den Waarenvorräthen zur Anfertigung von Präparaten entnommenen Waaren, hingegen erkannt für alle angefertigten Präparate. In grösseren Geschäften, wo für die Defectur ein besonderer Gehilfe gehalten wird, wird das Präparaten-Conto auch für den Gehalt desselben, für die Arbeitslöhne, Brennmaterial etc. belastet. Auf der einen Seite werden die erhaltenen Rohmaterialien, auf der andern Seite die an das Waarenlager abgegebenen zum Tagespreise berechneten Präparate gebucht, wodurch die Möglichkeit erlangt wird, klar zu übersehen, ob im Laboratorium mit Nutzen oder Schaden gearbeitet wird. Das Präparaten-Conto muss aber auch schon deswegen geführt werden, weil er ebenso wie Receptur und Handverkauf einen Theil der Rentabilität ausmacht. Die Rentabilität des Geschäftes allein aus dem Apothekengeschäfts-Conto zu berechnen ist unrichtig.

10. Bau-Conto wird belastet für alle Neubauten und Verbesserungen am Apothekengeschäft überhaupt. Sind dieselben hingegen im Laufe der Zeit baufällig geworden, so fallen sie dem Unkosten-Conto zur Last. Erkannt wird das Bau-Conto am Jahresschlusse für sein Saldo durch das Conto Haus und Grundstücke.

11. Interessen-Conto wird belastet für den bezahlten Zins für die Hypotheken-Capitalien und erkannt für sein Saldo durch das Gewinn- und Verlust-Conto.

12. Salair-Conto wird belastet für den Gehalt der Gehilfen und Stösser, und erkannt für seinen Saldo durch das Gewinn- und Verlust-Conto.

13. Unkosten-Conto wird belastet für alle Steuern und Ausgaben, für verbrauchtes Brennmaterial, abzüglich dessen, was für den Haushalt verrechnet ist und alle darauf bezüglichen Fuhr- und Arbeitslöhne, für alle Reparaturen in und am Hause und den Apparaten, für alle Neuschaffungen von Utensilien, insofern dieselben nur Ergänzungen unbrauchbar gewordener Utensilien sind, für Papiersäcke, Schreibmaterialien, Almosen, Briefporti u. s. w. und erkannt für den Saldo durch das Gewinn- und Verlust-Conto. Haushaltungs-Interessen-Salair-Unkosten-Conto bilden zusammen das Generalunkosten-Conto.

14. Gewinn- und Verlust-Conto wird am Schlusse des Geschäftsjahres für den Saldo des Haushaltungs-, Salair-, Interessen- und Unkosten-Conto belastet und erkannt durch den Saldo des Apothekengeschäfts- und Präparaten-Contos.

Der Saldo dieses Conto, der der Reingewinn ist, wird alsdann durch das Bilanz-Conto auf das Capital-Conto übertragen.

Das fünfte Capitel giebt einen

Ueberblick über die doppelte Buchführung.

Wie schon früher bemerkt, basirt die doppelte Buchführung auf dem Grundsatze „jede Einnahme ist zugleich eine Ausgabe, und jede Ausgabe zugleich eine Einnahme.“ Jeder Geschäftsvorfall muss demnach als Einnahme und Ausgabe gebucht werden. Um was das eine Conto belastet wird, wird das andere erkannt.

Alles was baar eingeht und baar ausgegeben wird, geht durch das Cassabrouillon und am Monatsschluss in Reinschrift in das Cassahauptbuch über. Alles, was nicht baar ein und ausgeht, geht durch die Primanote in das Contocorrent über. Alle Buchungen der Cassabrouillon und der Primanote müssen täglich in das Contocorrent übertragen werden.

Sind alle Posten dieser beiden Bücher richtig übertragen, so muss der Gesammtbetrag beider Seiten gleich sein. Am Monatsschlusse werden die Buchungen des Cassahauptbuches und der Primanote in summarischer Weise in das Journal und von da in das Hauptbuch übertragen. Auch hier muss der Gesammtbetrag der Soll- und Habenseite gleich sein.

Ist weder im Contocorrent noch im Hauptbuch ein Storno vorgekommen, so müssen auch die Gesammtbeträge der Soll- und Habenseite im Hauptbuch denen im Contocorrent gleich sein, und umgekehrt.

Radirungen, Durchstreichungen etc. eines Postens sollen nicht vorkommen und ist in solchen Fällen mit Storno nachzuhelfen. Est nachdem sich alle Posten als richtig aus dem Contocorrent in das Hauptbuch übertragen erwiesen haben, kann das Gewinn- und Verlust-Conto und das Bilanz-Conto aufgestellt werden.

Im sechsten Capitel

Doppelte Buchführung

werden alle möglichen Geschäftsvorkommnisse besprochen.

Das siebente Capitel handelt von der

Vereinfachung der Buchführung.

In der etwas complicirten Weise, wie Verfasser die Buchführung durchgeführt hat, werden in vielen kaufmännischen Geschäften, wo die Buchführung von verschiedenen Personen besorgt wird, die Geschäftsbücher geführt. Wo aber, wie dies in Apotheken meist der Fall ist, die Bücher von einer Person geführt werden, so schafft man sich die quälende Last der complicirten Buchführung durch Vereinfachung derselben vom Halse. Zur Vereinfachung giebt Verfasser an, das Cassahauptbuch, das Journal und Hauptbuch ganz fortzulassen und sich auf das Cassabrouillon, die Primanote und das Contocorrent zu beschränken. Das Cassabrouillon heisst dann Cassabuch, die Primanote Journal und das Contocorrent-Hauptbuch. Eine Einrichtung wie sie in verschiedenen leider nicht in allen Geschäften bereits besteht und sich für pharmaceutische Zwecke längst als praktisch erwiesen hat.

Die Buchungen in diese drei Bücher werden aber specificirt. Cassahauptbuch, Journal und Hauptbuch bilden eigentlich nur Reinschriften der übrigen Geschäftsbücher, und in dem sie in ihren Buchungen immer mehrere kleine Posten in einen zusammenfassen, sind sie auch zugleich Sammelbücher, wodurch sie übersichtlicher werden, was von Vortheil ist.

Durch diese Vereinfachung geht der Charakter der doppelten Buchführung nicht verloren, ausserdem wird zur Führung derselben nur wenig Zeitaufwand mehr erfordert.

Der zweite Theil des Werkchens besteht aus verschiedenen Schema's zur Einrichtung und Anleitung zur Führung der beschriebenen Geschäftsbücher.

Hoffen wir mit dem Verfasser, dass das vorliegende mit Fleiss und grosser Sachkenntniss bearbeitete Werkchen den Anstoss geben möge, das alte und morsche Gebau der früheren pharmaceutischen Buchführung vollends zu zertrümmern, um dem neuen zweckmässigeren Verfahren Platz zu machen.

Das Werkchen sei somit allen Collegen, die sich noch nicht mit kaufmännischer Buchführung befasst haben, aufs Wärmste empfohlen.

Jena, im Februar 1875. *C. Schulze.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

New York Botanical Garden Library
3 5185 00304 8293